

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Pierre GRANDADAM

Ingénieur-chimiste I. G. N.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR L'OXYDATION
DIRECTE DU PLATINE ET LA NITRURATION DE
QUELQUES MÉTAUX (Cu, Al, Mg, Zn, Fe,
Ni, Tu).

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 11 Avril 1935 devant la Commission d'examen

MM. A. TRAVERS	<i>Président.</i>
G. VAVON.....	{ <i>Examineurs</i>
P. LAFFITTE.....	

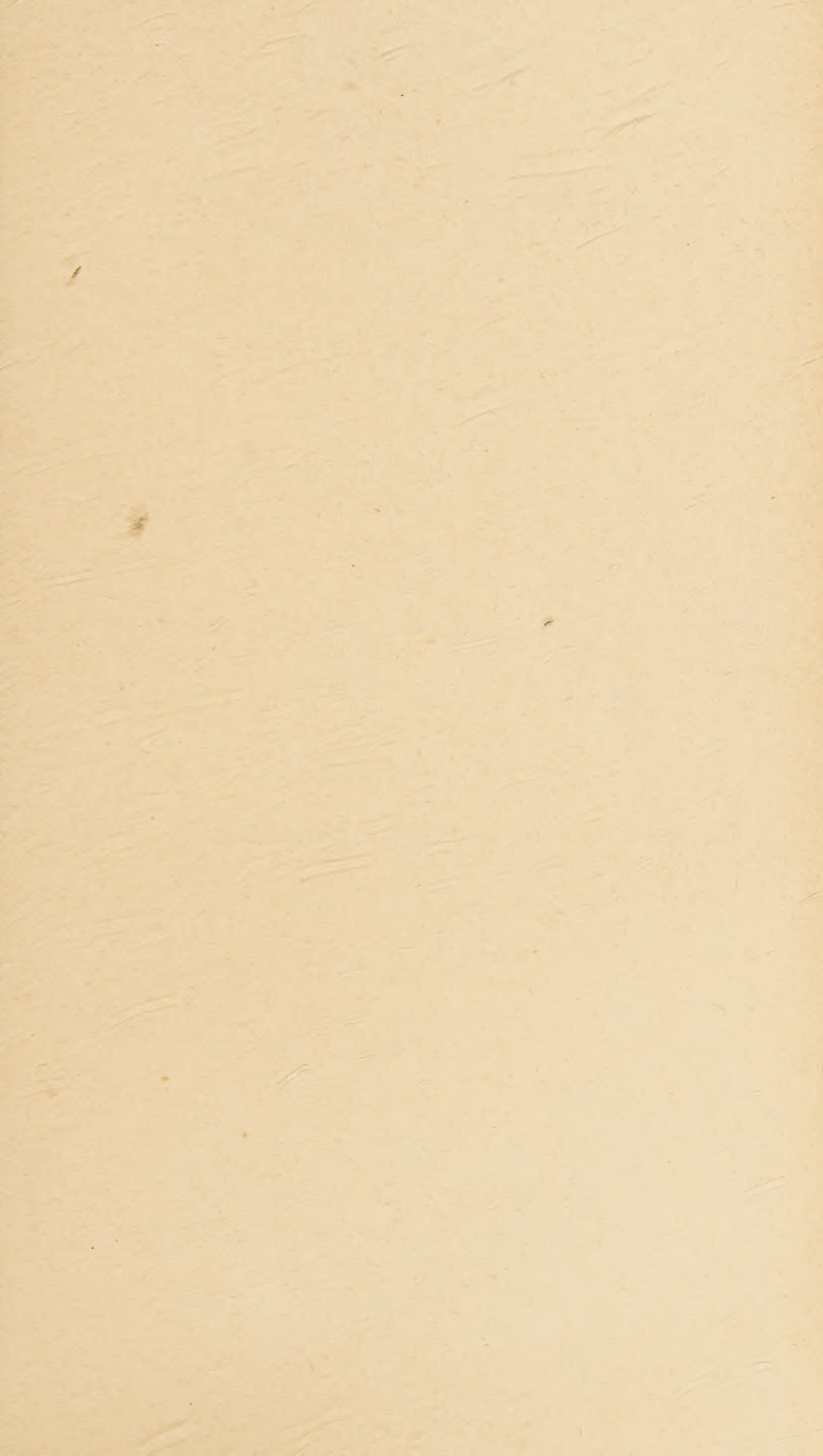
PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1935





Digitized by the Internet Archive
in 2026

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Pierre GRANDADAM

Ingénieur-chimiste I. C. N.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR L'OXYDATION
DIRECTE DU PLATINE ET LA NITRURATION DE
QUELQUES MÉTAUX (Cu, Al, Mg, Zn, Fe,
Ni, Tu).

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 11 Avril 1935 devant la Commission d'examen

MM. A. TRAVERS	<i>Président.</i>
G. VAVON.....	} <i>Examineurs</i>
P. LAFFITTE.....	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1935

UNIVERSITÉ DE NANCY

FACULTÉ DES SCIENCES

	MM.	
<i>Doyen</i>	CORNUBERT.	
<i>Assesseur</i>	GAIN.	
<i>Doyens honoraires</i>	PETIT, LEAU.	
<i>Professeurs honoraires</i>	CARTAN, BLAISE, THOULET, GUYOT, GUNTZ, GRIGNARD, DARMOIS (E.), GUTTON, PETIT, CROZE.	
<i>Maîtres de conférences honoraires</i>	FÉRÉE, DELATOUR, RICHARD, FRIEDEL.	
	CUÉNOT	Zoologie.
	MAUDUIT	Electrotechnique.
	GAIN	Botanique.
	HUSSON	Mécanique rationnelle.
	TRAVERS	Chimie industrielle.
	VAVON	Chimie organique.
	BOURION	Chimie phys. et Électr.
	LEAU	Calcul diff. et intégral.
	N.	Analyse supérieure.
<i>Professeurs</i>	FALLOT	Géologie.
	CORNUBERT	Chimie.
	LONGCHAMBON .	Minéralogie.
	COURTOT	Chimie appl. à la teint.
	MENTRE	Mécanique appliquée.
	BOUIN	Zoologie appliquée.
	DE MALLEMANN.	Physique.
	CHEVALLIER....	Physique.
	LAFFITTE	Chimie minérale.
	JOLY	Géologie de Lorraine.
	RAYBAUD	Botanique.
<i>Maîtres de conférences</i> ..	DELSARTE	Mathémat. appliquées.
	POIROT	Physique.
	LAPORTE	Physique.
<i>Chargé de cours</i>	DUBREIL	Analyse supérieure.
<i>Secrétaire</i>	BERTRAND.	



A MES CHERS PARENTS

*Témoignage d'affection
et de reconnaissance.*

A Monsieur le Professeur P. LAFFITTE

*Hommage de respectueuse
gratitude.*

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR L'OXYDATION DIRECTE DU PLATINE ET LA NITRURATION DE QUELQUES MÉTAUX (Cu, Al, Mg, Zn, Fe, Ni, Tu),

Par PIERRE GRANDADAM,
Ingénieur-Chimiste I. C. N.

La question de l'oxydation directe du platine amorcée par Lothar Wæhler en 1904 n'ayant pas été résolue, il nous a paru intéressant de combler cette lacune en tentant la préparation des oxydes de ce métal par oxydation directe sous pression élevée. Ces recherches ayant abouti, nous avons ensuite étudié les propriétés des oxydes obtenus.

Parallèlement à ce travail, et après une étude critique des méthodes utilisées pour déceler les combinaisons de l'azote avec les métaux, nous avons mis au point un nouveau procédé basé sur l'étude des variations de la conductibilité électrique de quelques métaux usuels (Cu, Mg, Al, Zn, Fe, Ni et Tu). Nous avons ainsi pu obtenir un certain nombre de résultats nouveaux.

Notre mémoire se trouve ainsi divisé en deux parties :

Première partie. — Etude de l'oxydation directe du platine et propriétés des oxydes purs.

Deuxième partie. — Etude de la nitruration du cuivre, de l'aluminium, du magnésium, du zinc, du fer, du nickel et du tungstène par application d'une méthode basée sur les variations de conductibilité électrique.

Ces travaux ont été effectués au laboratoire de chimie minérale de la Faculté des Sciences de Nancy, sous l'inspiration de M. P. Laffitte, professeur de chimie minérale. Je suis heureux de pouvoir exprimer ici à mon cher Maître toute ma sincère reconnaissance pour l'intérêt qu'il n'a cessé de me témoigner et pour les conseils éclairés qu'il m'a donnés durant ces recherches.

Je tiens également à remercier M. le professeur Travers, directeur de l'Institut Chimique de Nancy, de l'honneur qu'il m'a fait en présidant le Jury de thèse et de la bienveillance qu'il m'a toujours prodiguée, ainsi que M. G. Vavon, professeur de chimie organique qui m'a permis d'effectuer quelques essais dans son laboratoire et qui m'a donné de précieux conseils à cette occasion.

Merci à mon bien cher frère Robert et à mes camarades Locuty et Blondel pour les multiples services qu'ils m'ont rendus.

Enfin, j'adresse mes remerciements au Comité des Industries Chimiques qui m'a accordé une subvention me permettant d'achever ce travail.

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE DE L'OXYDATION DIRECTE DU PLATINE ET PROPRIÉTÉS DES OXYDES PURS

INTRODUCTION

Quoique le platine ait été considéré pendant très longtemps comme inaltérable à l'air et à l'oxygène [Deville et Debray (1), Moissan (2)]⁽¹⁾, Crookes (3) pensait que sa volatilité au-dessus de 1000° était due à la formation d'un oxyde volatil instable, et de nombreux travaux furent entrepris pour isoler les oxydes de ce métal, par voie humide puis par oxydation directe.

Dès 1833, Dœbereiner (4), puis Wittstein (5) préparèrent l'hydrate $\text{PtO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ par action du carbonate de chaux sur l'azotate platinique. Frémy (6) décrit le corps $\text{PtO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ que Topsoë (7) déshydrata à 100° en hydrate à $2\text{H}_2\text{O}$. Pigeon (8) en séchant à 150° prépare le corps $\text{Pt}(\text{OH})_4$ déjà beaucoup plus résistant aux acides. Cependant Brunck (9), Bellucci (10), Jørgensen (11), Eug. Prost (12) et L. Dudley (13) montrèrent que le platine possédait plus de deux degrés d'oxydation et prétendirent isoler Pt^2O^3 et son hydrate à $2\text{H}_2\text{O}$, puis Pt^3O^4 et les hydrates $\text{PtO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{Pt}^3\text{O}^4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Pt}^6\text{O}^{11} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$.

Lothar Wæhler (14) reprit ces travaux et montra que tous ces hydrates ne sont que des hydrates de bioxyde plus ou moins souillés de nitrate basique et que le tétraoxyde Pt^3O^4 et le sesquioxyde Pt^2O^3 sont des mélanges variables de

(1) La bibliographie est reportée à la fin de la première partie.

protoxyde et de bioxyde. Ce dernier s'obtient pur par ébullition d'une solution de chlorure platinique avec une solution binormale de soude à laquelle on ajoute de l'acide acétique ; c'est un corps jaune clair à blanc dans les solutions froides et diluées. Si on le maintient à l'ébullition il devient jaune ocre et sa formule passe de $\text{Pt}(\text{OH})^6\text{H}^2$ à $\text{PtO}(\text{OH})^4\text{H}^2$. Par dessiccation sur l'acide sulfurique ou le chlorure de calcium il devient $\text{PtO}^2.\text{OH})^2\text{H}^2$ brun ; maintenu longtemps à 100° il noircit en donnant $\text{PtO}^2.\text{H}^2\text{O}$ insoluble dans l'eau régale dont la dernière molécule d'eau ne s'élimine qu'à haute température avec décomposition de l'oxyde. Les hydrates de protoxyde préparés à partir du chloroplatinate et de l'oxalate de potassium ont les mêmes propriétés. On ne peut donc obtenir les oxydes purs par déshydratation.

Devant cette impossibilité il fallut s'adresser à l'*oxydation directe*. Le premier, C. Marie (15) signala l'oxydation électrolytique du platine sous l'influence du courant continu. Puis Wœhler et Martin (16) et Lunde (17) étudièrent un oxyde instable PtO^3 dans lequel le platine serait trivalent ; on prépare le sel PtCl^3 par action du chlore sec sur le chlorure platinique pendant dix jours à 390° et ce corps donnerait les hydrates $\text{PtO}^3.x\text{H}^2\text{O}$ par saturation au carbonate de soude. Ramsay, Mond et Shields (18) déterminèrent la « chaleur d'occlusion » de l'oxygène par le noir de platine égale à 17,6 calories comme celle de formation de l'hydrate de protoxyde $\text{Pt}(\text{OH})^2$. Ils essayèrent même d'augmenter cette occlusion en élevant la pression d'oxygène à 4,5 atmosphères, avant que Lothar Wœhler (14) ait publié ses résultats fondamentaux sur l'oxydation directe du platine. D'après lui, l'absorption de l'oxygène par le noir de platine est lente et croît avec la température jusqu'à 300° ; ce savant trouve 1,92 o/o d'oxygène en poids à 100° et 2,35 o/o à 300° , sans déterminer de limite nette à l'oxydation.

La présence d'un oxyde dans le noir de platine est prouvée

par son pouvoir oxydant à l'égard de l'iodure de potassium, de l'acide arsénieux, de corps organiques et même de l'acide acétique. Le noir oxydé est soluble dans l'acide chlorhydrique dilué bouillant à l'abri de l'air et 10 à 18 o/o de platine passent à l'état de chlorure platineux, suivant le traitement préalable, et il est réduit par l'eau oxygénée chaude. Il montre que l'oxyde du noir de platine se comporte comme l'oxydule hydraté. Il prouve que ce dernier cède son oxygène à 400° tandis que le bioxyde hydraté se décompose déjà à 300° en oxydule et en oxygène. Ce savant réussit à oxyder jusqu'à concurrence de 44 o/o d'oxydule la mousse de platine traitée à 420°-450° par l'oxygène pendant plusieurs semaines. L'écume de platine s'oxyde beaucoup plus lentement dans les mêmes conditions. MM. Guichard et Vallet (19) ont confirmé la formation d'oxydule par oxydation directe et Rideal et Jones (20) ont supposé la formation de bioxyde par la réaction Oxygène — Platine vapeur dans l'oxygène raréfié à 1 600°-1 900° K.

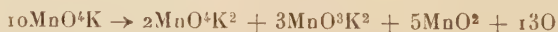
Il n'y a qu'un nombre relativement faible de recherches sur l'influence de l'oxygène dans les catalyseurs au platine. On trouve quelques renseignements sur le transport d'oxygène pseudo-catalytique [Wœhler et Engler (21), de la Rive (22), Berthelot (23)] et sur la fabrication d'acide sulfurique par le procédé de contact Wœhler, Foss et Plüddemann (24)]. Enfin, dans un mémoire très discuté par les chimistes organiciens, Vorrhees et Adams (24) mettent en évidence l'influence favorable de l'oxygène dans le noir de platine pour l'hydrogénation de corps organiques. Ces résultats ne sont pas relatifs à des oxydes purs et dans les deux chapitres suivants nous parlerons de nos résultats sur l'isolement de ces oxydes et leurs propriétés.

Oxydation du platine compact.

L. Wöhler (14) a effectué un essai sur une feuille de platine de 68 cm² 9 pesant 0 g. 0470 chauffée à 420⁰-450⁰ dans l'oxygène sec ; au bout de 37 jours, la feuille est bleu-noir sur toute sa surface et son poids a augmenté de 1,9 0/0. Nos essais personnels ont été faits avec du fil de platine « physiquement pur » de 0 mm. 15 de diamètre par la méthode simple employée par M. H. Le Chatelier et M. Guntz (26).

On enferme le fil de platine dans un tube semi-capillaire Pyrex de 3 × 12 mm. et 10 cm. de long de volume intérieur connu par jaugeage au mercure. L'oxygène sous pression est produit à l'intérieur du tube pendant le chauffage par une quantité déterminée de permanganate de potassium pulvérisé, séparée du platine par un tampon d'amiante. Le tube rempli est scellé, puis maintenu horizontal à l'intérieur d'une gaine d'acier placée dans un four électrique chauffé à température constante. On connaît la pression développée à l'intérieur du tube scellé en fonction de la température d'après la réaction de décomposition du permanganate de potassium par la chaleur.

Une étude critique de cette question, dont les résultats sont souvent contradictoires [Askenasy et Solberg (27), Rousseau (28), G. Rudolf (29)], nous a conduit à admettre que la décomposition du permanganate s'effectuait suivant la réaction :



donnée par E. Moles et Crespi (30) dans un mémoire très soigné. Il est facile d'introduire dans le tube une quantité de permanganate telle qu'on ait la pression désirée, compte fait de la dilatation de l'oxygène dégagé à une température choisie d'avance. Nous avons effectué une centaine d'essais entre 250⁰ et 500⁰ avec des pressions d'oxygène allant de 30 à 150 (et quelquefois à 180) atmosphères, et des durées de chauffage de quelques heures à 7 ou 8 jours.

Nous avons constaté que le platine compact ne s'oxyde qu'entre 350° et 550°, l'oxydation maximum se produisant vers 450°. La quantité d'oxygène absorbée est très faible, par exemple de 0.015 à 0.022 0 0 en poids après 3 ou 4 jours à 450° sous 150 atmosphères. Cela prouve que la couche d'oxyde est imperméable à l'oxygène. Le fil examiné au microscope ($G = 80$) est irisé du bleu au noir et ne présente pas d'écailles d'oxyde comme le fer oxydé. Nous avons montré que l'oxyde formé se transforme en « platocyanure de sodium » par ébullition avec une solution de cyanure de sodium à 2 0 0 en atmosphère d'azote après avoir vérifié l'insolubilité du platine traité dans les mêmes conditions, comme l'indique le tableau I :

TABLEAU I

Temps d'ébullition (heures)	Fil de platine neuf					Fil oxydé	
	0	2	4	6	10	0	1/2
Poids du fil . . .	3,30041	3,30042	3,30042	3,30043	3,30041	3,30108	3,30042

Pour déceler le platine dissous aux réactifs, il faut concentrer les solutions à 1 cm³.

Nous avons essayé la solubilité de la couche d'oxyde formé sur les fils dans l'acide chlorhydrique 50 0/0 pur bouillant en atmosphère de gaz carbonique. Cet oxyde est tantôt soluble, insoluble ou partiellement soluble et sa solubilité diminue quand la pression d'oxydation augmente. Ce fait nous a étonnés au début mais s'explique très bien par les résultats ultérieurs. Nous avons remarqué en outre que quelle que soit la pression (de 30 à 180 atmosphères) au-dessus de 500° l'oxyde formé est soluble.

Ces essais nous ont permis de conclure à la présence d'au

moins deux oxydes dans l'action de l'oxygène sous pression à chaud sur le platine, et à la nécessité d'opérer sur du métal finement divisé dont les grains de mauvaise conductibilité thermique permettront à la chaleur de la réaction d'activer l'oxydation.

Oxydation du platine divisé.

Si l'influence de la fine répartition est nulle pour l'oxydation des métaux alcalins par exemple, elle est beaucoup plus

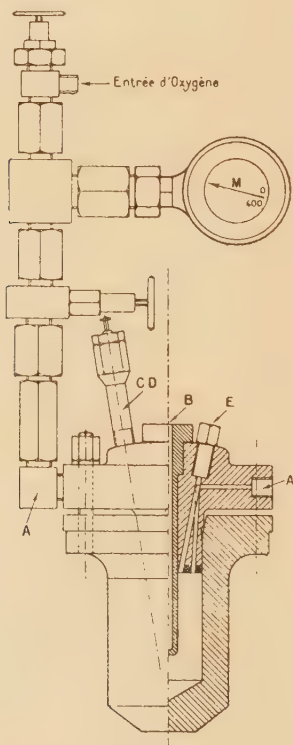


Fig. 1.
(Echelle 1/5 environ).

sensible dans le cas du cuivre et de l'argent et *a fortiori* pour le platine dont la chaleur d'oxydation est encore plus faible. Le platine divisé ne peut être traité dans les tubes scellés qui éclatent presque toujours au refroidissement.

1° *Description de l'appareillage.* — Le petit autoclave utilisé pour ces oxydations est représenté par la figure 1. Son volume intérieur, canalisations comprises, est de 105 cm³. Toutes les parties chauffées et soumises à l'action de l'oxygène sont en alliage spécial inoxydable. L'introduction de l'oxygène se fait par la canalisation A munie de deux pointeaux et la pression se mesure par le manomètre M gradué de 10 en 10 de 0 à 400 kg./cm² ou par M¹ gradué par 1/4 de kg./cm² de 0 à 16 kg./cm². L'oxygène comprimé est fourni commercialement en bombes de 3 m³. Le trou B est réservé au couple chromel-alumel et on dispose de deux électrodes C et D pouvant servir au chauffage interne, et d'une ouverture supplémentaire E. L'autoclave s'ajuste dans un gros bloc de fonte placé à l'intérieur d'un four à gaz Perrot. La masse thermique réalisée est suffisante pour avoir une température constante à 10° près dans tous les domaines inférieurs à 650°-700°. L'exactitude des températures données par le couple a été vérifiée en prenant les points de fusion de l'étain, du zinc et de l'antimoine purs placés dans un creuset au fond de l'autoclave.

2° *Préparation des platines employés.* — Nous avons employé la mousse et le noir de platine. Pour préparer la mousse on purifie le platine commercial par plusieurs dissolutions dans l'eau régale diluée et on précipite le chloroplatinate d'ammonium suivant la méthode de Jørgensen (11) pour obtenir un grain fin. Le sel tamisé est étendu sur une tôle de nickel polie chauffée sur un bloc de fonte. La décomposition se fait à l'air très lentement entre 450° et 500° et on prélève pour les oxydations la fraction de la mousse obtenue qui passe au tamis 280.

Le noir de platine a été préparé suivant la technique de M. Vavon (31) par réduction au formol en milieu alcalin. Les préparations de noir étant fréquentes et, ne cherchant pas

à avoir des noirs très actifs, nous nous sommes servis de l'agitateur décrit par Locuty (32) et avons fait tomber la soude concentrée par un tube calibré dans la solution de chlorure de platine et de formol de manière que la température ne dépasse pas $+ 1^{\circ}$. La préparation est automatique, le noir est ensuite séché jusqu'à poids constant entre 130° - 140° .

3^o *Méthodes analytiques.* — Elles comprennent le dosage de l'oxygène dans les platines oxydés, celui du platine et enfin les attaques chlorhydriques. Le dosage d'oxygène se

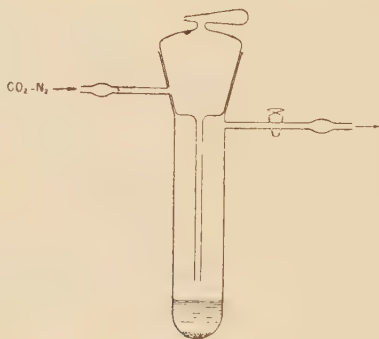


Fig. 2.

fait suivant la technique de Wœhler (14) par décomposition à 700° - 800° dans un courant de gaz carbonique pur. On recueille les gaz sur la potasse concentrée et absorbe l'oxygène par le pyrogallate. On obtient deux nombres : la perte de poids du platine chauffé et le volume d'oxygène. Dans tous les cas d'oxydation à température supérieure à 350° les deux valeurs concordent, l'eau étant éliminée. Pour les autres, il faut faire les corrections indiquées par L. Wœhler.

Les dosages de platine ont été effectués par la méthode au chloroplatinate d'ammonium.

Les attaques de platine ou d'oxyde ont été réalisées dans un petit appareil (fig. 2) à l'abri de l'air, soit dans un courant

d'azote quand le réatif d'attaque est le cyanure de sodium 2 o/o bouillant ou de gaz carbonique si on attaque par l'acide chlorhydrique à chaud. Cet acide est préparé, au moment de servir, par dissolution de gaz chlorhydrique pur dans l'eau bouillie.

4^o *Oxydation de la mousse de platine.* — Les premiers résultats que nous avons obtenus figurent partiellement dans le tableau II.

TABLEAU II

Température de chauffe en °C	Pressions d'oxygène en kg/cm ²	Temps de chauffe en heures	Oxygène fixé en PtO o/o	Dosages	
				Poids de Pt en g	Poids d'O ² en g.
410	100	12	44	0,152	0,0055
				0,285	0,0095
420	100	2	49,7	0,171	0,0070
				0,247	0,0100
445	100	2	25,1	0,123	0,0025
				0,143	0,0030
450	80	10	53,5	0,116	0,0050
				0,205	0,0090
460	90	12	24,4	0,173	0,0035
				0,227	0,0045

Nous avons déterminé la zone de stabilité des oxydes du platine en fonction de la température par oxydation d'échantillons de poids égaux prélevés sur la même mousse de platine et traités chacun pendant six heures sous la pression constante de 40 kg./cm² d'oxygène. Ces résultats représentés sur la figure 3 montrent que la zone d'oxydation maximum du platine est située entre 440° et 460°; la chute brusque de la courbe au-dessus de cette température, suivie d'une partie légèrement descendante montre la présence d'un oxyde supérieur instable.

D'après ces résultats nous avons réussi à fixer 6,84 o/o

d'oxygène en poids sur un échantillon de mousse traité à 460° pendant un jour entier sous 150 kg./cm^2 d'oxygène. L'oxydure PtO correspond à $7,57 \text{ o/o}$ d'oxygène. Le corps brun obtenu est traité par l'acide chlorhydrique à l'abri de l'air et au bout de deux heures d'ébullition on ne décèle pas de platine en solution par le chlorure stanneux. A ce moment on ajoute une goutte d'acide chloroplatinique et la dissolution se fait rapidement en laissant $12,5 \text{ o/o}$ de résidu

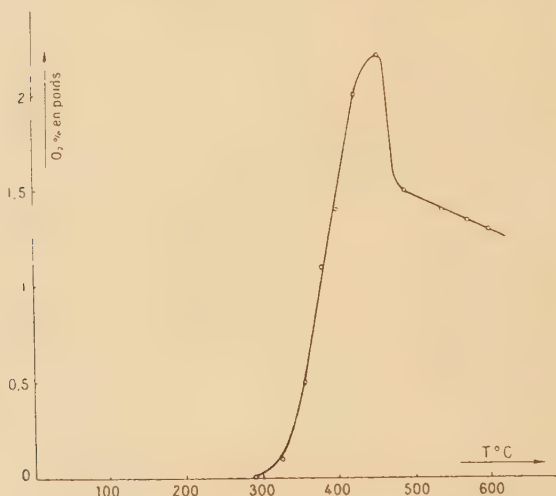


Fig. 3.

noir insoluble. La mousse à $6,84 \text{ o/o}$ d'oxygène n'est donc pas du protoxyde de platine pur. Le résidu attaqué par l'eau régale à 80° perd de son poids, mais laisse encore un insoluble noir qui dégage de l'oxygène quand on le chauffe. La conclusion de ces essais est nette : l'oxydation directe de la mousse de platine par l'oxygène sous pression conduit au moins à deux oxydes, mais les grains de mousse trop gros ne permettent pas leur préparation directe.

5° Oxydation du noir de platine. — Dans un premier essai le noir a été traité pendant 12 heures à 440° - 450° sous

130 kg./cm² d'oxygène et dans un deuxième à 110°-420° dans les mêmes conditions. Nous avons obtenu deux produits noir-bleu renfermant respectivement 12,30 et 10,54 o/o d'oxygène en poids, teneur supérieure à celle de PtO pur. Sur chacun de ces noirs, nous avons prélevé deux essais traités par l'eau régale à 80° jusqu'à ce qu'il ne passe plus de platine en solution, il faut environ 4 jours en renouvelant fréquemment l'eau régale. Le résidu sur lequel on dose le platine et l'oxygène est du bioxyde PtO² pur anhydre. D'après la quantité d'oxygène fixée sur le noir et celle de bioxyde formé, on déduit les résultats du tableau III :

TABLEAU III

Poids des essais d'oxyde brut en g.	O ² total en g.	Pt total en g.	Pt dosé dans PtO ²	O ² fixé dans PtO ²	O ² restant en g.	Pt fixé en PtO	Pt restant en g.	Dans le noir oxydé		
								PtO ² o/o	PtO o/o	Pt o/o
noir à 12,30 o/o d'O ²	0,1469	0,0161	0,1308	0,0996	0,0140	0,0021	0,0278	0,0034	77,3	20,4
	0,1430	0,0157	0,1273	0,0976	0,0137	0,0020	0,0264	0,0033	77,7	19,9
noir à 10,54 o/o d'O ²	0,1744	0,0166	0,15778	0,0760	0,0107	0,0059	0,0779	0,0038	49,7	48
	0,0659	0,0063	0,05962	0,0295	0,00415	0,00215	0,0284	0,0017	51	46,3

Le noir de platine sous pression d'oxygène s'oxyde en donnant le mélange ternaire Pt — PtO — PtO². Pour obtenir une précision supplémentaire, nous avons construit la courbe de variation de la densité en fonction du pourcentage d'oxygène fixé en poids. Les densités ont été déterminées avec le benzène ($E_{72,0} = 79^{\circ}4 - 79^{\circ}5$ et $d_0^{20} = 0,8794$) et sont représentées sur la figure 4. On constate d'abord que les densités des mousses sont supérieures à celles des noirs pour un même degré d'oxydation, et il est démontré définitivement l'existence des deux oxydes.

6° *Isolement et propriétés du bioxyde de platine anhydre.* — Au cours de la redissolution des échantillons de mousse de platine oxydée, nous avons depuis longtemps recueilli un produit insoluble dans l'eau régale, après plusieurs jours de traitement vers 80°-90°. Le même fait s'est

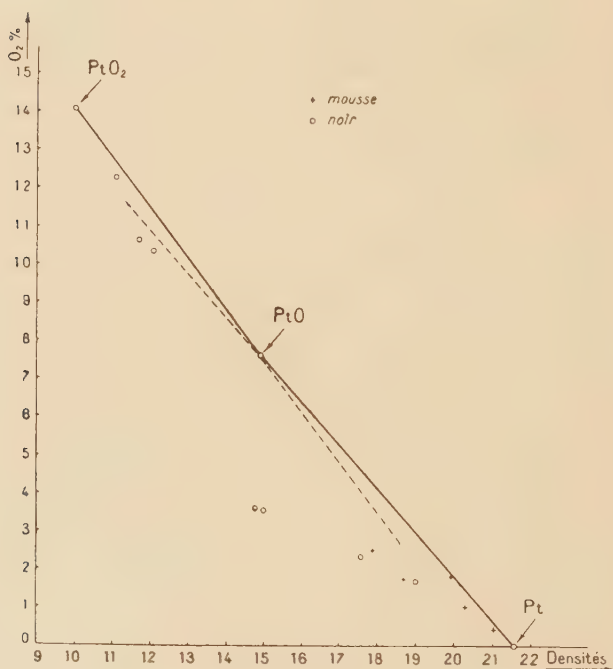


Fig. 4.

renouvelé d'une manière plus intense pour les noirs oxydés sous de fortes pressions. Nous avons isolé environ 5 g. d'une poudre fine après lavage jusqu'à élimination du chlore et séchage à 130°-140° jusqu'à poids constant. On vérifie l'absence d'eau en enfermant un peu de poudre dans un tube Pyrex scellé dont on chauffe une extrémité au rouge, l'autre étant dans la glace. Le dégagement d'oxygène gonfle le tube,

mais il ne se condense pas d'eau à la partie froide. Ce corps contient 0 g. 1628 d'oxygène en poids par gramme de platine, et correspond exactement à la formule PtO^2 après analyse (dosage de l'oxygène et du platine).

Le bioxyde de platine anhydre PtO^2 est une poudre ténue d'un bleu-noir foncé. Sa densité est 10 et il est insoluble dans tous les acides minéraux. Il se décompose très violemment à l'air à 380°-400° en reprenant l'aspect de la mousse grise de platine et en devenant soluble dans les acides. Il provoque instantanément la combustion du gaz d'éclairage quand il est légèrement chauffé.

A température ordinaire il provoque la contraction lente du mélange hydrogène-oxygène. Ce n'est pas un oxydant énergique de la solution amido-iodurée, même à 80°. Sa réduction par l'hydrogène pur et sec est très lente à température ordinaire et se termine en une heure si on chauffe à 90°. On obtient une poudre grise qui est très volumineuse et spongieuse, mais qui redevient analogue à la mousse de platine, sans perdre de poids si on la chauffe au rouge.

D'après les résultats précédents l'oxydation prolongée du noir de platine à 450° sous de fortes pressions devrait nous conduire au bioxyde pur à 14,08 o/o d'oxygène. Le tableau IV montre la progression de l'oxydation en fonction du temps :

TABLEAU IV

Temps de chauffage en heures	Température en 0° centigrades	Pressions d'oxygène en kg./cm ²	Oxygène o/o fixé sur le noir de platine
24	465-480	140	9,68
8	400-410	150	10,07
12	450-460	170	11,22
18	450-460	170	12,29
12	450-460	170	13,64
12	450-460	170	13,94
12	450 460	170	13,96

La préparation directe du bioxyde pur est difficile à cause de la diminution rapide de sa vitesse de formation, mais on y arriverait certainement avec un autoclave plus résistant.

7^o *Isolement du protoxyde de platine anhydre.* — Cet oxyde se formant à des pressions moins élevées, il devait être possible de le produire par oxydation directe à l'état pur. Pour éviter des souillures par l'oxyde de fer de l'autoclave usagé, nous avons disposé le noir de platine dans de

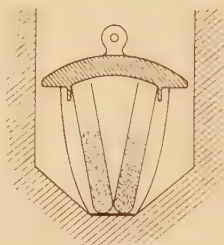


Fig. 5.

petits tubes de Pyrex tarés, comme l'indique la figure 5. Les résultats des essais systématiques aboutissant au protoxyde sont représentés dans le tableau V :

TABLEAU V

N ^o de l'essai	Temps de chauffage en heures	Température en ° C	Pressions d'oxygène en kg./cm ²	Oxygène o/o fixé sur le noir de platine
1	10	430-450°	15 ?	9,7
2	6	»	60	10,5
3	6	»	45	10,2
4	6	»	25	9,6
5	6	»	20	9
6	6	»	4-5	4,23
7	6	»	12-13	10,66
8	6	»	9-10	9,0
9	6	»	7-8	0,49
10	6	»	8-8 1/2	7,67

Les essais 6, 7, 8, 9 et 10 ont été faits avec le manomètre M¹ plus précis. Tous, sauf l'essai n° 9 s'effectuaient avec une pression initiale d'oxygène maintenue constante pendant toute la durée du chauffage, le refroidissement s'effectuant sous la pression atmosphérique.

Dans l'essai n° 9 le platine s'est aggloméré, car on n'a introduit l'oxygène qu'après avoir porté l'autoclave à 430° ; la pression initiale d'oxygène est donc nécessaire. L'essai n° 10 répété plusieurs fois nous a donné 15 g. d'un produit noir en poudre de formule brute PtO, contenant 7,67 o/o d'oxygène en poids.

La vérification de l'existence de ce protoxyde défini se fait par l'étude de la solubilité dans l'acide chlorhydrique pur demi-normal bouillant en atmosphère de gaz carbonique. Le protoxyde peu attaqué au début passe très brusquement en solution après quelques minutes et quand il ne se dissout plus de platine on recueille le résidu, le pèse et le traite à chaud par l'eau régale. Le platine se dissout à son tour et le résidu est du bioxyde sur lequel on dose le platine et l'oxygène. L'analyse de deux noirs de platine oxydés et du produit répondant à la formule PtO figurent dans le tableau VI :

TABLEAU VI

O ² o/o dans le noir oxydé	Poids de l'essai	O ² en g. dans l'essai	Résidu en g. dans HCl	Résidu en g. dans l'eau régale	Pt en g. dans l'eau régale	Dans le noir oxydé		
						PtO o/o	PtO ² o/o	Pt o/o
9,68	0,4579	0,0404	0,0100	0,0093	0,0007	97,77	2,23	0,001
8,61	0,2346	0,0186	0,0055	0,0046	0,0009	98,03	1,96	0,004
7,67	0,1757	0,0125	0,0028	0,0017	0,0011	99,09	0,90	0,008

Le protoxyde de platine s'isole pur par oxydation directe du noir de platine à 430° sous la pression de 8,25 kg./cm²

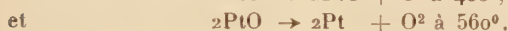
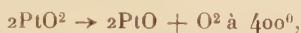
d'oxygène. Le temps de sa formation diminue quand la finesse du noir augmente. C'est un produit noir foncé, en poudre, de densité 14,9 à 15. Il est parfaitement anhydre, fait vérifié en le chauffant à une extrémité d'un tube scellé. Peu attaquant à l'ébullition par l'acide chlorhydrique pur bouillant à l'abri de l'air, il se dissout rapidement dès qu'il s'est formé une trace de chlorure. Nous n'avons pas expliqué cette action catalytique. Il est dissous rapidement par l'eau régale. Il provoque la combustion instantanée du gaz d'éclairage et de l'hydrogène à l'air à température ordinaire. Il n'est décomposé sensiblement qu'au-dessus de 560° dans l'air. Sa réduction par l'hydrogène pur et sec est instantanée, se produit avec incandescence et il reste de la mousse grise de platine, à température ordinaire.

8) *Stabilité des oxydes anhydres à la chaleur.* — Les essais ont été effectués sur 8 g. d'un noir de platine oxydé contenant 10,6 o/o d'oxygène en poids et répondant à l'analyse suivante : PtO^2 : 51 o/o ; PtO : 46,3 o/o ; Pt : 2,6 o/o. On le chauffe dans l'oxygène, l'air ou l'azote et suit les variations du o/o d'oxygène par l'analyse. Les résultats sont résumés dans le tableau VII :

TABLEAU VII

N° des essais	Temps de chauffe heures	Température de chauffe	Gaz de chauffe	o/o d'oxygène en poids
I	20	365-375°	O ²	10,5
	40	365-375	O ²	9,9
	20	365-375	N ²	7,8
	20	500	N ²	7,6
II	72	400	air	10,13
	48	450	air	7,8
	72	480	air	7,70
	72	500	air	7,6
	272	535	air	7,3
	2	565	air	0,9

Ces oxydes sont donc assez stables vis-à-vis de la chaleur. Ce tableau montre que le bioxyde de platine, plus stable dans l'oxygène que dans l'azote se décompose rapidement à 380°-400° sous la pression atmosphérique en donnant du protoxyde de platine plus stable. En effet, celui-ci ne commence à se décomposer visiblement qu'à 500° et brusquement à 560° dans l'air sous la pression atmosphérique. Il se passerait donc les deux réactions :



Ces résultats sont confirmés par la courbe d'oxydation de la figure 3. W. Biltz (*Société des sciences*, Göttingen 1908) a trouvé 430° et 555° comme températures de ces réactions en appliquant la formule de Nernst qui permet l'approximation des tensions d'oxygène par la connaissance des chaleurs de combinaison des métaux.

9) *Hydrogénation catalytique à partir des oxydes de platine.* — Nous avons comparé les noirs issus de PtO et PtO₂ par réduction en phase liquide avec un noir moyen préparé par la méthode de M. G. Vavon (31). Nous avons essayé en outre l'hydrogénation par des noirs de platine oxydés et préparés de la manière suivante : On prélève sur un « noir primitif » d'activité connue des échantillons égaux qu'on réchauffe pendant six heures sous 150 kg./cm² d'oxygène aux températures suivantes : 100°, 150°, 200°, 250°, 300°, 350°, 410° et 460°. On obtient ainsi des noirs contenant respectivement 2,3 ; 3,1 ; 3,35 ; 2,35 ; 4,05 ; 4,2 ; 5,1 et 7,9 o/o d'oxygène en poids. La fixation de 2 à 3 o/o d'oxygène jusqu'à 200° est un fait remarquable de l'influence de la pression, si on considère les résultats de Ramsay, Mond et Shields (18). Au fur et à mesure que la température de traitement du « noir primitif » augmente, la proportion de bioxyde formé croît aux dépens de celle de protoxyde. Nous avons comparé l'activité catalytique de ces produits avec un noir

moyen courant, d'après les vitesses d'hydrogénation du pinène α , du phénol et du pipéronal.

Les échantillons de pinène α sont fraîchement distillés sous 745 mm. entre 152°-154° en atmosphère de gaz carbonique pour éviter une oxydation partielle à l'air. L'hydrogénation est conduite suivant la méthode de M. G. Vavon (31) en mesurant les temps de fixation de volumes déterminés

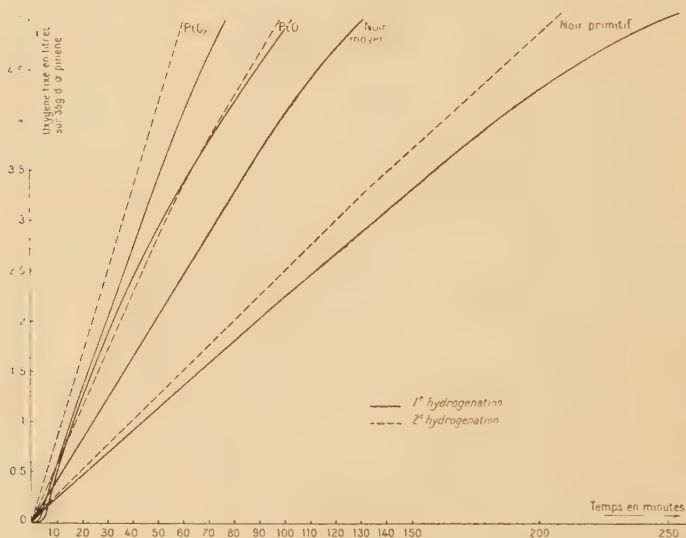


Fig. 6.

d'hydrogène par 0 g. 7 de noir actif sur 35 g. de pinène α . La figure 6 représente quelques courbes de vitesse caractéristiques et la figure 7 est la comparaison de tous les catalyseurs essayés. Les oxydes purs et les noirs oxydés sont complètement réduits par l'hydrogène dès le début de la première hydrogénation. Nous avons suivi l'amélioration des noirs actifs en effectuant une deuxième hydrogénation du même corps. L'examen des courbes de vitesse montre qu'au début il y a une période de formation du noir actif plus

longue pour celui qui dérive du protoxyde que du bioxyde (fig. 6). En outre, ce dernier s'améliore beaucoup à la deuxième hydrogénation. La comparaison des différents catalyseurs montre l'effet d'activation très important produit sur le « noir primitif » par un traitement à 150° - 200° dans l'oxygène sous pression. Le « noir primitif » est activé dans la proportion de 1 à 3. On voit que l'activité croît à partir de 410° , à cause de la formation de bioxyde de platine très actif. Le bioxyde

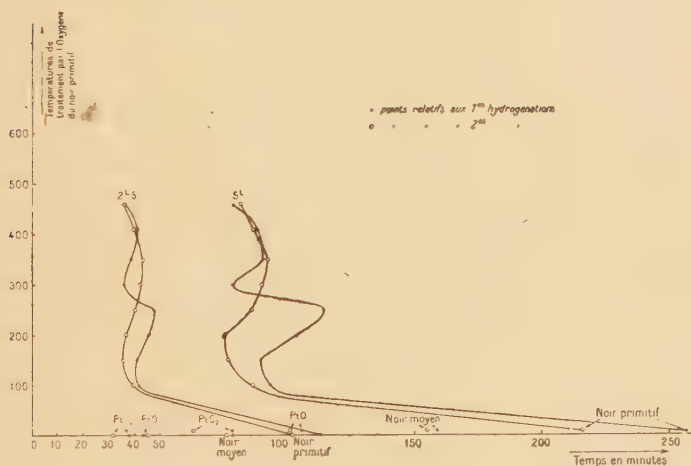


Fig. 7.

de platine et le noir activé à 150° sont donc d'excellents catalyseurs d'hydrogénation des doubles liaisons $C = C$.

Les essais d'hydrogénation du *phénol* sont effectués par 0 g. 7 de noir actif sur des échantillons égaux contenant chacun 5 g. de phénol dissous dans 20 cm³ d'acide acétique pur cristallisable. La figure 8 est la comparaison des différents catalyseurs essayés. On voit encore l'influence de l'activation à 150° - 200° . Le protoxyde de platine se révèle comme un moins bon catalyseur que le bioxyde, ce dernier étant le plus actif sur le phénol. Il y a une diminution rapide d'activité pour les noirs traités dans l'oxygène comprimé entre

200° et 350°. Cela s'explique très bien, car dans cette zone de température, la vitesse de formation du bioxyde est faible et l'oxygène se fixe dans le noir sous forme de protoxyde, mauvais catalyseur d'hydrogénation du phénol. A partir de 410° l'activité croît par suite de la formation de bioxyde dans le « noir primitif ».

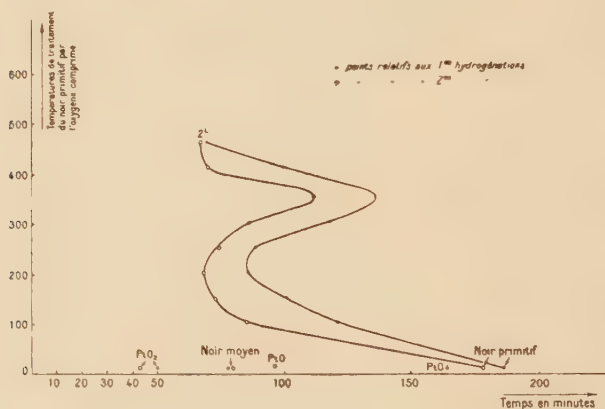


Fig. 8.

TABLEAU VIII

Volumes d'hydrogène fixés en cm ³	Temps en minutes				
	Noir moyen	Noir primitif	Noir activé à 180°	PtO	PtO ²
50	1 1/2	2 1/2	3/4	1 1/2	1 1/4
100	3 3/4	5 1/4	1 1/2	2 1/2	2
150	5 3/4	8 1/4	2 1/2	4	3
200	7	11 1/2	3 3/4	5 1/2	4
250	9 1/4	15	4 3/4	7	5
300	12 1/4	19	6	9	6
350	15 1/4	25	7 1/4	11	7 1/4
400	18 3/4	32	8 3/4	13	8 1/4
450	22 3/4	42 1/2	10 1/2	15 1/2	9 1/4
500	27	55	12 1/2	17 1/2	10 1/2

Les essais d'hydrogénation du *pipéronal* sont effectués par 1 g. de platine actif sur chaque échantillon de 5 g. de pipéronal dissous dans 25 cm³ d'acide acétique pur cristallisable. On peut fixer environ 800 cm³ d'hydrogène sur la fonction aldéhyde avant de tomber sur le noyau. Le tableau VIII contient les résultats obtenus à la troisième hydrogénation effectuée par chaque catalyseur.

Le bioxyde de platine et le noir activé à 180° sont les plus actifs sur le pipéronal.

CONCLUSION

Nous avons montré que l'oxydation du platine compact et du platine divisé se faisait simultanément en protoxyde et en bioxyde anhydres dans l'oxygène sous pression. Nous avons ensuite isolé ces deux oxydes à l'état pur et donné quelques-unes de leurs propriétés. Nous avons étudié leur mode de décomposition par la chaleur. Nous avons établi que le bioxyde de platine est un bon catalyseur d'hydrogénation des doubles liaisons $C = C$ et $C = O$, très supérieur à tous les noirs de platine connus. Le protoxyde de platine est un bon catalyseur d'hydrogénation des doubles liaisons $C = C$ et moyen pour $C = O$. Nous avons montré que le noir de platine absorbait de 2,3 à 3,4 o/o d'oxygène en poids quand on le chauffe de 100 à 200° dans l'oxygène comprimé à 150 kg./cm² et que son activité catalytique sur les doubles liaisons $C = C$ et $C = O$ passait de 1 à 3, ce qui constitue un procédé simple et commode de préparation de bons catalyseurs d'hydrogénation pour le laboratoire (1).

(1) Des expériences postérieures à la rédaction de ce travail nous ont montré que les catalyseurs précédents étaient notablement plus actifs que le platine divisé utilisé habituellement pour la synthèse de l'anhydride sulfurique. Un mémoire sur cette question sera publié dans un autre périodique.

BIBLIOGRAPHIE

1. H. Ste-CL. DEVILLE et DEBRAY. — *C. R. Ac. Sc.*, **57** (1878), 471.
2. MOISSAN. — *C. R. Ac., Sc.*, **142** (1906), 143.
3. CROOKES. — *Proc. Roy. Soc. London*, **86** (1912), 461.
4. DÖBEREINER. — *Pogg. Ann.*, **28** (1833), 183.
5. WITTSTEIN. — *Ann. Chem.*, **44** (1842), 276.
6. FRÉMY. — *C. R. Ac. Sc.*, **31** (1850), 893.
7. TOPSOË. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **3** (1870), 473.
8. PIGEON. — *Ann. Chim. Phys.*, **2** (1894), 481.
9. BRUNCK. — *Z. anorg. Chem.*, **10** (1895), 247.
10. BELLUCCI. — *Z. anorg. Chem.*, **44** (1905), 168.
11. JØRGENSEN. — *J. prakt. Chem.*, **16** (1877), 344.
12. EUG. PROST. — *Bull. Soc. Chim.*, **46** (1886), 157.
13. L. DUDLEY. — *Ann. Chem. Journ.*, **28** (1902), 59.
14. L. WÖHLER. — *Z. anorg. Chem.*, **40** (1904), 450 et *Ber. d. ch. Gesells.*, **36** (1903), 3495.
15. C. MARIE. — *C. R. Ac. Sc.*, **145** (1907), 117.
16. L. WÖHLER et MARTIN. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **42** (1909), 3963.
17. G. LUNDE. — *Z. anorg. Chem.*, **163** (1927), 345.
18. RAMSAY MOND et SHIELDS. — *Proc. Roy. Soc. London*, **62** (1897), 50.
19. P. VALLET. — Diplôme n° 355, Paris (1928).
20. E. K. RIDEAL et W. JONES. — *Proc. Roy. Soc. London*, **123** (1929), 202.
21. L. WÖHLER et C. ENGLER. — *Z. anorg. Chem.*, **29** (1902), 13.
22. DE LA RIVE. — *Pogg. Ann.*, **46**, 490.
23. M. BERTHELOT. — *C. R. Acad. Sc.*, **119**, 834.
24. L. WÖHLER, FOSS et PLÜDDERMANN. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **39** (1906), 3539.
25. V. VORRHOES et R. ADAMS. — *J. Am. Chem. Soc.*, **44** (1922), 1397.
26. A. GUNTZ. — *Bull. Soc. Chim.*, **21** (1899), 585.
27. ASKENASY et SOLBERG. — *Nernst Festschrift.*, **53** (1912).
28. G. ROUSSEAU. — *C. R. Ac. Sc.*, **104** (1887), 786.
29. G. RÜDORF. — *Z. anorg. Chem.*, **27** (1901), 58.
30. E. MOLES et M. CRESPI. — *Z. physik. Chem.*, **100** (1922), 337.
31. G. VAVON. — *Thèse, Paris* (1913).
32. P. LOCUTY. — *Thèse, Nancy* (1934), 22.

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE DE LA NITRURATION DES MÉTAUX PURS : CUIVRE, ALUMINIUM, MAGNÉSIUM, ZINC, FER, NICKEL, TUNGSTÈNE, PAR UNE MÉTHODE BASÉE SUR LA CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE.

INTRODUCTION

Les nombreux travaux portant sur les combinaisons de l'azote avec les métaux n'ont abouti à des résultats définitifs que pour les alcalino-terreux, le lithium, le magnésium, l'aluminium, le silicium et le titane, qui se combinent facilement à l'azote. Le procédé le plus simple consiste à chauffer le métal dans l'azote et à mesurer l'absorption ; c'est la méthode la plus généralement appliquée. Elle donne de bons résultats pour les métaux actifs vis-à-vis de l'azote. On peut partir aussi de combinaisons définies du métal étudié et aboutir au nitrure par une réaction de déplacement ou de double décomposition (L. Maquenne et J. Férée (1), Prelinger (2), Haber et Van Oordt (3), M. A. Guntz (4) (1)).

Pour nitrurer les métaux moins actifs, on peut faire réagir l'ammoniac au lieu de l'azote. La réaction plus rapide dans ce cas se fait à température plus basse ; c'est ainsi que le zinc, le fer, le cobalt, le cadmium, le molybdène, le manganèse, qui réagissent difficilement avec l'azote, peuvent se nitrurer [H. Hardtung (5), Fowler (6), Friedel et Guérin (7)].

Enfin, Fisher et Schröter (8) ont préparé un grand nombre

(1) *Nota.* La bibliographie est à la fin de chaque partie.

de nitrures en pulvérisant les métaux par l'arc électrique au sein de l'azote liquide. La question des combinaisons définies avec l'azote est encore discutée. D'après Andrews (9), le tungstène, le molybdène, le cobalt, le nickel et le fer dissolvent simplement l'azote. Le but de notre recherche a été précisément l'étude de la nitruration de ces métaux. Nous avons appliqué d'abord les méthodes classiques, et les trouvant insuffisantes nous avons utilisé une méthode basée sur les variations de conductibilité électrique.

Application de la méthode statique à la nitruration du nickel et du lithium.

Cette méthode a été décrite avec précision par Valensi (10) dans son étude sur les nitrures de chrome et de manganèse. Le métal à nitrurer est placé à l'intérieur d'un tube de porcelaine dans un four électrique ; on fait le vide au 1/10.000 mm.

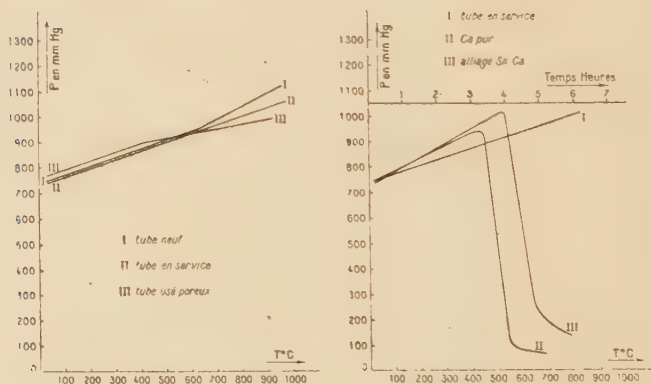


Fig. 9.

de mercure et introduit l'azote pur à température déterminée en notant l'absorption. L'azote utilisé est le gaz commercial, enfermé dans un grand gazomètre de Riban (11) à débit constant, puis purifié et séché soigneusement.

L'appareillage que nous avons réalisé est analogue à celui de Valensi (10) ; nous nous sommes efforcés de réduire au minimum les espaces nuisibles tout en conservant une bonne accessibilité. Avant de procéder à nos recherches nous avons fait quelques expériences préliminaires sur les tubes de porcelaine et essayé l'appareil sur le calcium absorbant bien l'azote. La figure 9 représente ces essais. Le calcium absorbe l'azote à 420°, en accord avec F. W. Dafert et R. Miklauz (12). De plus, nous avons vérifié les théories de Hume et Rothery (13) et de O. Ruff (14) sur l'influence des impuretés dans le calcium. La combinaison Ca-Sn étudiée n'absorbe l'azote qu'à partir de 500°.

Dans d'autres expériences nous avons essayé, sans succès, de faire absorber l'azote par de l'antimoine, un alliage aluminium-antimoine riche en antimoine, l'étain, la combinaison Sn^3Sb^2 , l'oxyde de nickel pur et la poudre de nickel. Dans toutes ces expériences nous avons réalisé les équilibres de 50 en 50° dans l'intervalle 0 à 1050°. Le nickel (contenant Ni, 97,2 ; Co, 2,3 et NiO, 0,5) n'absorbe pas l'azote.

Avant d'essayer la préparation du nitrure de nickel par une réaction de double décomposition, nous avons préparé du nitrure de lithium. Le métal, préparé par la méthode de M. Guntz (4) répondait à l'analyse suivante : Li, 86,5 ; Na, 13,4 ; Fe, 0,012. Ce corps se sature complètement d'azote à la température ordinaire en trois jours sous la pression atmosphérique. Ce fait a été signalé par H. Deslandres (15). Nous avons fait absorber l'azote par du lithium et par un autre échantillon de même poids mais contenant 5 à 6 o/o de nitrure Li^3N . La figure 10 représente les courbes de vitesse d'absorption à la température de 15° et leurs dérivées. La saturation est atteinte en même temps par les deux produits et le lithium est entièrement combiné à froid sous forme de Li^3N . L'examen des courbes dérivées montre l'accélération de la réaction après formation d'une certaine quantité de nitrure dans le lithium, et prouve que la réaction $6 \text{Li} + \text{N}^3 \rightarrow 2 \text{Li}^3\text{N} + Q \text{ cal.}$ est autocatalytique.

Nous avons abandonné la méthode statique, car elle nécessite un appareillage compliqué et délicat et malgré l'emploi de métaux divisés, les équilibres trop longs à s'établir occa-

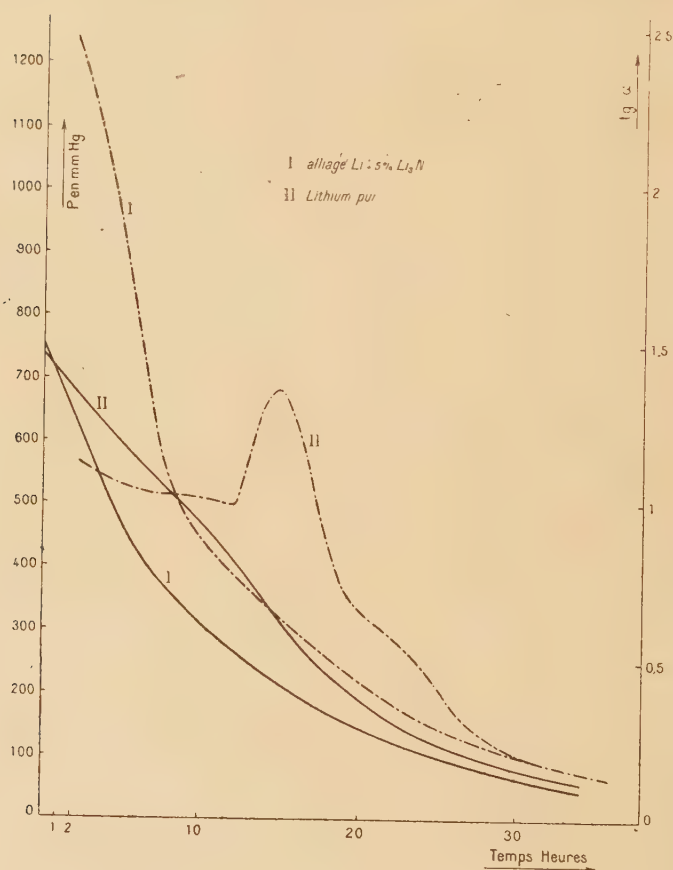


Fig. 10.

sionnent des fuites dans l'appareil et des pertes de temps. Les espaces nuisibles sont trop grands et permettent difficilement l'étude des tensions de dissociation. De plus les résultats sont incertains à cause des trop nombreuses corrections

de température et de volume des différentes parties de l'appareil. La mesure statique des absorptions d'azote ne permet pas la distinction entre l'azote dissous et l'azote fixé chimiquement sous forme de nitrure.

Essais de nitruration du nickel par différentes méthodes

Le nickel ne se combine à l'azote à aucune température sous la pression atmosphérique (W. R. Grove (16), G. Tammann (17), F. Vorster (18)).

Par réaction de l'ammoniac sur le nickel ou son oxyde et son chlorure, on obtient une certaine quantité de nitrure, mais sans aboutir à un corps possédant une existence chimique certaine (H. N. Warren (19), P. Herrmann (20), A. Smits (21), G. T. Beilby et G. G. Henderson (22)). D'autres chercheurs prétendent avoir isolé le nitrure Ni^3N^2 à valences normales dans les produits de certaines réactions de double décomposition (A. C. Vournasos (23), G. S. Bohart (24), S. A. Voznesenskii (25)), mais ces résultats ne sont pas très certains. Nous avons essayé de combler cette lacune par l'étude systématique de l'action de l'ammoniac sur le nickel et d'une réaction simple de double décomposition aboutissant au nitrure de nickel.

^{1°} *Méthodes analytiques.* — L'analyse d'un nitrure comporte deux phases : *a)* attaque et mise en solution du métal nitruré ; *b)* dosage de l'ammoniac dans la solution obtenue. L'attaque des nitrures a été effectuée dans un appareil de Kipp à robinets rodés, analogue à celui utilisé dans le dosage des carbonates, mais dont le volume du ballon inférieur a été porté à 250 cm³. De cette façon on évite toute perte d'ammoniac et de solution. Les quantités d'azote renfermées dans la liqueur d'attaque étant très faibles quand on n'opère pas sur de grosses quantités de métal nitruré, tous nos dosages ont été effectués dans un petit appareil de microdistillation

de l'ammoniac représenté sur la figure 11. L'ébullition de la liqueur additionnée de potasse à 30 o/o est régularisée par l'addition d'un petit morceau de magnésium pur émetteur de bulles d'hydrogène. On recueille le distillat dans l'acide sulfurique 0,05 N et titre l'acide libre par la méthode iodo-acidimétrique bien préférable au titrage par la phtaléine à chaud.

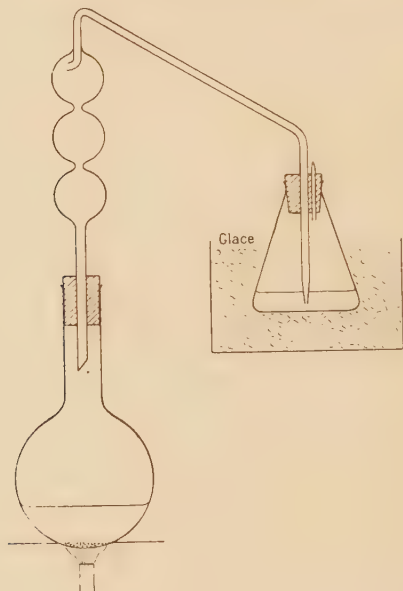


Fig. 11.

Cet appareil simple permet de retrouver 0,001 g. d'azote dans 50 cm³ de liquide.

2^o *Action de l'ammoniac sur le nickel divisé.* — Nous avons repris les anciennes expériences de G. T. Beilby et G. G. Henderson (22) sur de la poudre fine de nickel répondant à l'analyse suivante : Ni, 97,2; Co, 2,3 et NiO, 0,5 o/o. On étudie les variations de poids de la poudre dans l'ammoniac pur et sec à différentes températures. L'essai le plus significatif est résumé dans le tableau IX :

TABLEAU IX

Temps de chauffage en heures	Température de chauffe en ° C	Masse de nickel en grammes	
2 1/2	100	3,931	réduction de NiO
6	230	3,928	
12	330	3,924	
17	330	3,916	
21	435	3,939	
6	520	3,971	nitruration
40	530	4,148	
7	570	4,128	décomposition du nitrure
16	610	4,115	
22	580	4,090	

Jusqu'à 330°, perte de poids due à la réduction de l'oxyde présent dans la poudre de nickel. Ensuite la nitruration se produit jusqu'à 530°, température à laquelle la diminution de poids semble faire apparaître une dissociation de nitrure formé, ou une réduction par l'hydrogène provenant de la dissociation de l'ammoniac. L'analyse du produit formé à 530° montre que tout l'azote est fixé sous forme ammoniacale mais la teneur de 5,87 o/o d'azote en poids ne correspond à aucun nitrure défini. Le nitrure Ni^3N^2 renferme 15,8 o/o d'azote.

Nous avons déterminé le domaine de stabilité du nitrure de nickel en fonction de la température en chauffant à des températures différentes des échantillons de 1 g. de nickel pyrophorique pendant des temps égaux dans l'ammoniac pur et sec. Le métal pyrophorique est préparé dans le tube même de nitruration par réduction de 1 g. 225 d'oxyde NiO par l'hydrogène en 40 heures à 300°. La figure 12 montre les résultats obtenus. On constate que le nitrure de nickel devra se préparer beaucoup plus facilement en se maintenant entre 500° et 525°. A cette température, sous la pression atmosphérique, il n'y a presque plus de molécules NH^3 non dissociées. La vitesse de réaction étant maximum

on peut penser que la nitruration se fait par les molécules d'azote provenant de cette dissociation, et seulement par celles qui prennent naissance au contact des petits grains de nickel. Il faut donc opérer en présence d'un excès d'ammoniac et s'arranger pour que la seule partie chauffée soit celle où repose le nickel pyrophorique. En opérant ainsi, on arrive à fixer jusqu'à 9,2 o/o d'azote en poids au bout de 70 heures de chauffage. La réaction ne progresse plus après ce temps à cause de l'agglomération du nickel et on n'a pas un nitrure défini. Il paraît donc peu possible d'isoler

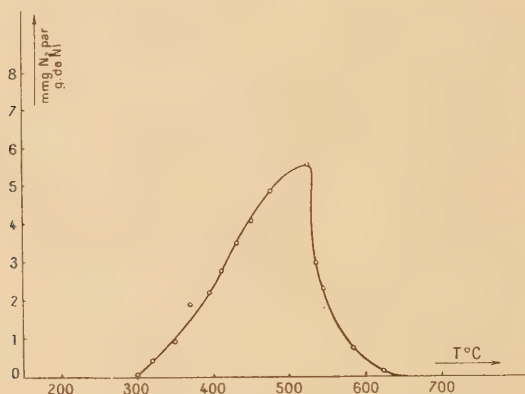


Fig. 12.

le nitrure à valences normales Ni^3N^2 par action directe de l'ammoniac.

3° *Préparation du nitrure de nickel par double décomposition.* — Nous avons appliqué la réaction imaginée par M. Guntz (4) pour préparer le nitrure de fer à partir du chlorure de fer et du nitrure de magnésium. Nous avons étudié la réaction : $3\text{CO}^3\text{Ni} + 2\text{Li}^3\text{N} \rightarrow \text{Ni}^3\text{N}^2 + 3\text{CO}^3\text{Li}^2 + \text{Q, cal.}$ On prend du carbonate de nickel pur pour abaisser la valeur de Q. Le nitrure de lithium est à 82 o/o, le reste étant du sodium. La réaction se fait avec un petit excès de nitrure dans 4 à 5 fois son volume d'un flux composé

de l'eutectique $\text{LiCl} - \text{KCl}$ à 55 o/o en poids de chlorure de potassium et fondant à 354° . On opère dans un tube de nickel poli qu'on chauffe légèrement et à l'intérieur duquel circule un courant d'ammoniac. Le produit sec obtenu après la réaction ne contient que 4 à 5 o/o d'azote en moins du mélange primitif dans les cas favorables. La réaction exothermique fournit donc bien du nitrure normal. Mais celui-ci s'est révélé très sensible à l'action de l'eau qui le décompose rapidement et nous n'avons pas réussi à le séparer des produits secondaires de la réaction par aucun moyen physique. Un seul lavage à l'eau pour éliminer le carbonate de soude formé et le carbonate de lithium décompose 50 o/o du nitrure. Les extractions de ces sels par des solvants organiques n'ont pas abouti.

Etude de la nitruration du cuivre, de l'aluminium, du magnésium, du zinc, du fer, du nickel et du tungstène par application d'une méthode basée sur la conductibilité électrique.

La conductibilité électrique est une propriété physique très sensible pour déceler les transformations dans les métaux à l'état solide. Un récent travail de Rinck (26) montre cette application sur le baryum, le strontium et le calcium et révèle leurs variétés allotropiques. Nous avons pensé utiliser cette propriété à l'étude des réactions gaz-solide et en particulier à la nitruration, car les composés formés ont une résistance électrique d'un ordre de grandeur plus élevé que celle de tous les métaux. Le seul travail relatif aux propriétés électriques des nitrures est de I. I. Shukoff (27). Les nitrures en poudre sont comprimés par un piston d'acier sous forme de petits cylindres de 0 cm. 422 de diamètre et 1 cm. de hauteur et on compare leur résistance à celle des métaux en poudre dans les mêmes conditions. Les nitrures de chrome, manganèse et titane ont des conductibilités beau-

coup plus faibles, mais du même ordre de grandeur que celles des métaux tandis que les nitrures d'aluminium, de calcium, de magnésium présentent des résistances de plus de 2.000.000 d'ohms.

Le principe de notre méthode est de faire agir l'azote ou l'ammoniac sur le métal en fil fin dont on mesure la résistance. Dans le cas d'un métal peu actif vis-à-vis de l'azote, on peut penser que s'il y a formation d'une combinaison

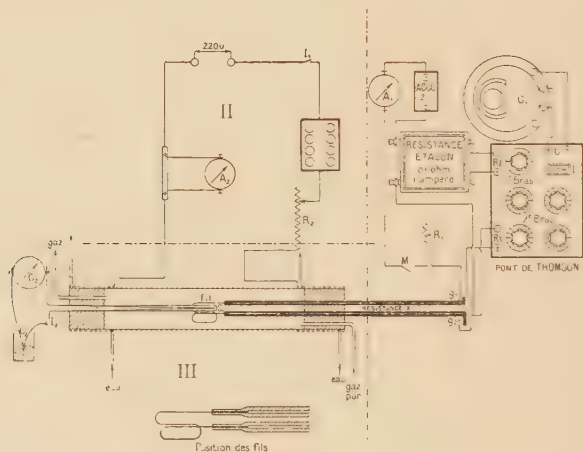


Fig. 13.

définie le phénomène restera superficiel à cause de la faible diffusion de ce composé, tandis que s'il y a dissolution physique du gaz la pénétration moléculaire se fera plus aisément et par suite l'augmentation de résistance sera beaucoup plus forte dans ce cas. De plus, l'examen des courbes de vitesse de saturation devrait nous permettre de différencier la dissolution de la combinaison définie.

¹⁰ *Description des appareillages.* — L'ensemble est représenté sur la figure 13 et peut être divisé en trois parties : les appareils de mesure des résistances, les appareils de chauffage et le tube

laboratoire avec ses électrodes spéciales. Les appareils classiques de purification des différents gaz employés ne sont pas figurés.

La mesure des résistances se fait par un pont double de Thomson dont les deux bras de proportion établissent l'équilibre entre une résistance étalon de 0,1 ohm et la résistance des fils étudiés.

Le four électrique de chauffage branché sur le courant continu est fortement calorifugé. Il comporte dans son circuit des lampes fer-hydrogène et des rhéostats placés à l'abri des courants d'air. On arrive à obtenir une constance de 7° à 8° à 800° ce qui est suffisant pour nos expériences.

Le tube laboratoire de 56 cm. de long et 3 cm. 5 de diamètre interne est en porcelaine vernissée et ses extrémités sont refroidies par des circulations d'eau. Le fil métallique est replié sur une longueur de 5 cm., au milieu du tube où se trouve la soudeure chaude d'un couple chromel-alumel. Le choix des électrodes supportant le fil est très important, car il faut éliminer les résistances de contact. Des électrodes creuses à circulation d'eau ne convenant pas, nous avons utilisé des tubes semi-capillaires de $0,5 \times 5$ mm. à l'extrémité desquels on sertit et soude une longueur déterminée du fil à nitrurer. Le sertissage sur une longueur de 1 cm. donne d'excellents résultats. Une expérience préliminaire donne la courbe de résistance de ces électrodes en fonction de la température et permet d'obtenir ainsi les résistances absolues des fils d'une manière très précise. La résistance de ces électrodes est faible, vu leur fort diamètre et ne varie pas par action des gaz. Au lieu de semi-capillaires, on peut prendre des barres pleines en cuivre recuit; il suffit de forer un trou à l'extrémité pour sertir le fil métallique. On connaît la longueur exacte de ce dernier en le pinçant bien tendu sur une graduation et son diamètre au $1/100^{\circ}$ mm. par mesure au palmer. La longueur totale des deux électrodes est de 150 cm. La longueur des fils étudiés oscille autour de 20 cm. Les extrémités opposées au fil sont recourbées et reliées au pont de Thomson par des contacts à godets de mercure. On peut faire le vide dans le tube à l'aide d'une trompe à eau au moment de remplacer une circulation de gaz par une autre; la purge dure quelques minutes et on règle le courant gazeux à deux bulles par seconde. Pour l'étude des zones de réaction, on élève très lentement la température du four électrique, de 100° en 4 ou 5 heures suivant les cas. Les études de saturation des fils sont faites à des températures constantes.

2° *Essais sur le cuivre.* — La figure 14 montre la courbe de résistance d'un fil de cuivre de 0 mm. 29 de diamètre et de 205 mm. 5 de long chauffé dans l'azote pur. La courbe est exactement réversible et montre l'élimination complète de résistance de contact. Les résistivités déduites de cette courbe sont d'accord avec les nombres de Northrup (28). Le

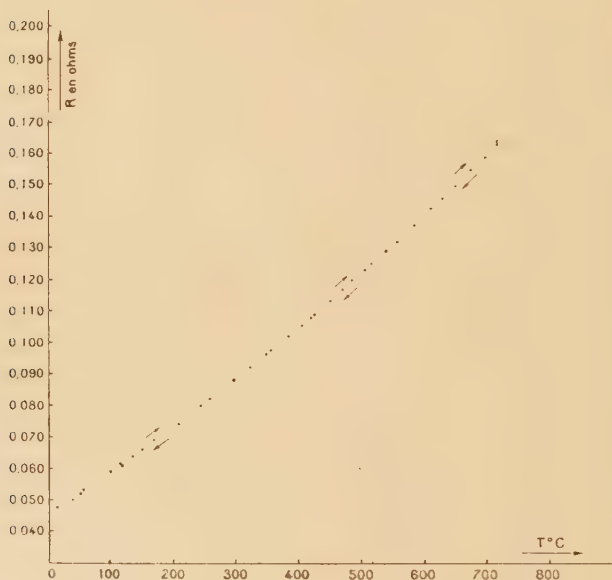


Fig. 14.

fil est réchauffé dans l'ammoniac et dans l'hydrogène et les deux courbes obtenues sont analogues et font apparaître une très faible augmentation de résistance entre 395° et 550° sans que la résistance à froid ait varié. C'est la dissolution d'hydrogène décelée par Graham (29). Après 15 heures de chauffage, la résistance ne varie que de 3 o/o dans l'ammoniac, mais revient à sa valeur primitive par refroidissement. Il n'y a pas nitruration. Les résultats montrent la bonne

tenue du cuivre vis-à-vis de l'azote, l'hydrogène et l'ammoniac et justifient le choix d'électrodes en cuivre.

3° *Essais sur l'aluminium.* — Nous avons d'abord construit la courbe de résistance d'un fil en fonction de la température. Cet étalonnage a été effectué dans l'azote pur, car ce

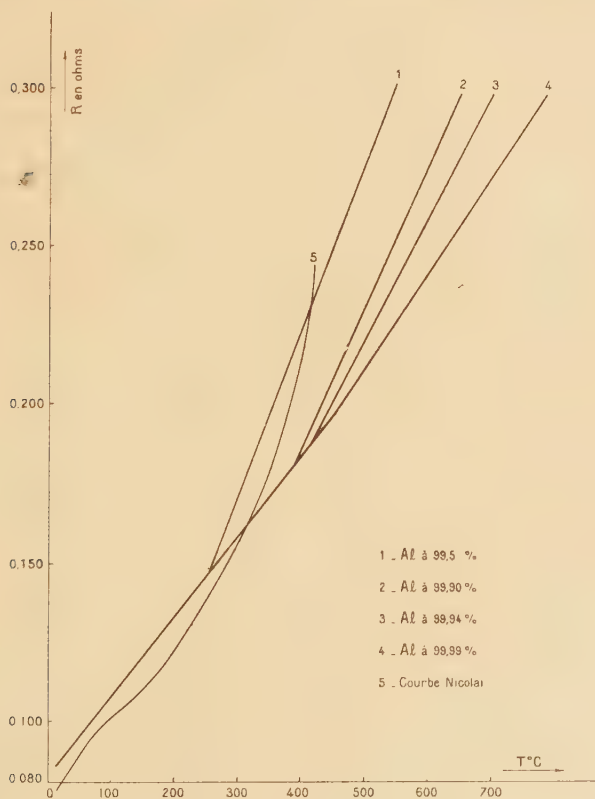


Fig. 15.

gaz ne réagit pas sur l'aluminium qu'à partir de 700° [F. Fichter et G. Cesterheld (30), J. Wolf (31), Fichter et Spengel (32)]. En effet, les courbes obtenues sont réversibles. La figure 15 montre les courbes d'étalonnage relatives à des

fil de puretés croissantes, d'après lesquelles on peut nier l'existence d'une transformation allotropique de l'aluminium.

La courbe du fil à 99,99 o/o d'aluminium nous a servi à déterminer la résistivité, et son coefficient de température α , pour l'aluminium chimiquement pur. Le tableau X donne ces résultats :

TABLEAU X

T ° C	Résistance du fil étalon (ohms)	$\rho \times 10^6$ ohms	$\alpha \times 10^4$
0	0,0122	2,54	—
25	0,0135	2,82	44,1
50	0,0148	3,09	43,3
75	0,0161	3,36	43,1
100	0,0175	3,66	44,1
125	0,0188	3,93	43,8
150	0,0201	4,20	43,6
175	0,0215	4,49	43,9
200	0,0229	4,79	44,3
225	0,02435	5,09	44,5
250	0,02575	5,38	44,8
275	0,02705	5,65	44,6
300	0,02835	5,92	44,4
325	0,02975	6,22	44,6
350	0,03105	6,49	44,5
375	0,03235	6,76	44,3
400	0,03375	7,05	44,4
425	0,03505	7,32	44,3
450	0,03655	7,64	44,7
475	0,03805	7,95	44,9
500	0,0398	8,32	45,4
525	0,0415	8,67	46,0
550	0,0432	9,03	46,5
575	0,0447	9,34	46,6
600	0,0464	9,70	47,0
625	0,0481	10,05	47,4

Ces nombres diffèrent de ceux de G. Niccolai (33) et de J. Dewar et J. A. Fleming (34) mais se rapprochent de ceux de E. F. Northrup (28) qui a travaillé avec de l'aluminium à 99,67 o/o, mais plus complets, ils combleront une lacune de la littérature. En ce qui concerne le coefficient de

température, nos chiffres sont plus faibles que ceux d'autres auteurs [A. Sommerville (35), L. Holborn (36), Dewar et Fleming (34)]. Cela tient à la plus grande pureté de l'aluminium que nous avons employé.

Nous avons ensuite étudié l'action de l'ammoniac sur le fil d'aluminium. D'après A. H. White et H. Kirschbraun (37) le nitrure ne se forme à l'état de traces qu'à partir de 600° et en 3 heures à 700° on fixe 1,8 0/0 d'azote. Comme le montre la figure 16, la résistance d'un fil de 20 cm. de long et de 3/10^e mm. de diamètre augmente rapidement à 120°.

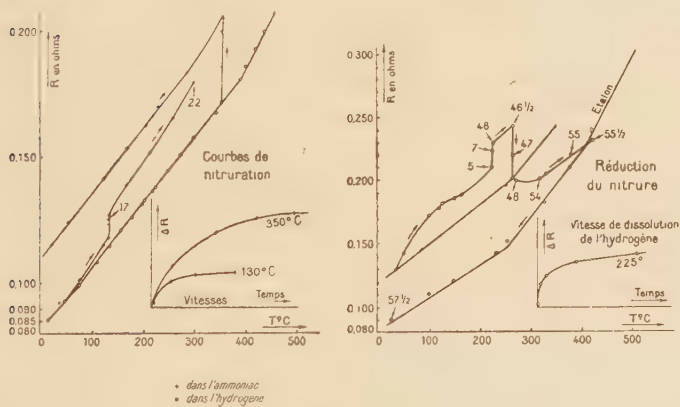


Fig. 16.

La vitesse de réaction est mesurée à 130° et 350° où elle est déjà deux fois plus grande. Après avoir saturé le fil à 350° un refroidissement rapide en atmosphère d'ammoniac donne une droite parallèle à celle d'étalonnage. La nitruration a été plus poussée dans un autre essai. En 12 heures la résistance est passée de 0,316 ohm à 0,515 ohm et le dosage de l'azote fixé dans le fil révèle une teneur de 1,3 0/0 en nitrure. Ce résultat montre la sensibilité de la méthode par conductibilité électrique.

D'après F. Fichter et Spengel (32), l'hydrogène est sans action sur le nitrure d'aluminium. Le fil précédemment nitruré et refroidi dans l'ammoniac, est réchauffé dans l'hydrogène pur. A partir de 90° - 100° , il y a une augmentation rapide de la résistance (fig. 16). C'est une dissolution d'hydrogène dont nous avons mesuré la vitesse à 225° ; peut-être se forme-t-il un amidure avec le nitrure du fil. A la température de 265° , chute verticale de la résistance et il faut aller jusqu'à 450° pour revenir à la valeur étalon et on suit de nouveau la droite primitive. Donc, la réaction $2\text{AlN} + 3\text{H}^2 \rightleftharpoons 2\text{Al} + 2\text{NH}^3$ à l'état solide est réversible. Cela explique l'impossibilité d'obtenir le nitrure AlN à partir du métal solide; en effet, sa formation est superficielle et à 600° il n'y a plus que 0,3-0,4 o/o de molécules NH^3 qui sont entraînées par déplacement de l'équilibre. Le nitrure diffuse plus facilement dans le métal fondu et il est stable aux hautes températures, puisqu'à 2.000° il n'est pas encore dissocié. C'est donc à cause de la stabilité du nitrure AlN que cette réaction n'est réversible qu'aux plus basses températures.

La réduction du fil nitruré donne un métal poreux dont nous avons étudié les propriétés. Réchauffé dans l'hydrogène, sa résistance augmente à partir de 400° (fig. 17) et double à 575° au bout de 15 heures. A ce moment, le fil est refroidi rapidement dans l'hydrogène et à partir de 450° il revient très vite à sa résistance primitive. Si au lieu de réchauffer ce fil poreux dans l'hydrogène on utilise l'azote pur c'est au-dessous de 250° qu'il fixe de grandes quantités de ce gaz (fig. 17). Saturé d'azote à cette température, sa résistance est de 0,115 ohm au lieu de 0,0307; à ce moment, on fait arriver l'hydrogène comme pour la réduction du nitrure et la résistance croît à 0,174 ohm pour revenir à la valeur étalon à 265° . Donc l'azote dissous ou combiné est éliminé par l'hydrogène à 265° . Les courbes de saturation du fil poreux par l'azote et l'hydrogène à 100° (fig. 17)

différent complètement des courbes de nitruration précédente (fig. 16) et la comparaison montre que sur le fil poreux il s'agit d'une simple dissolution physique. Dans la zone comprise entre 280° et 450° , l'azote est peu sensible à l'action

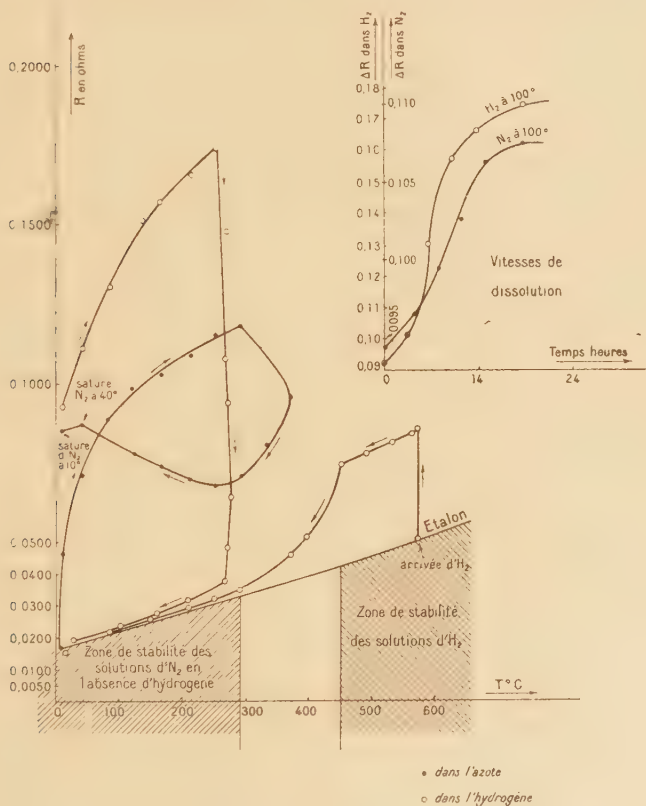


Fig. 17.

des gaz, ce qui explique la nécessité de laminier ce métal entre 300° et 350° pour obtenir des propriétés mécaniques meilleures.

Enfin, nous avons voulu vérifier tous les résultats obtenus jusqu'à présent par des analyses chimiques effectuées sur de

la poudre d'aluminium subissant le même traitement que les fils. La nitruration à basse température est démontrée, car la poudre a fixé 0 g. 0034 d'ammoniac par gramme de métal après 24 heures de chauffage à 200° dans ce gaz. 50 g. de la poudre ainsi nitrurée sont traités à 265° par l'hydrogène dans un appareil privé d'ammoniac par des lavages à l'azote et l'hydrogène à 300°, les gaz sortant dans l'acide sulfurique pour l'azote et dans du réactif de Nessler pour l'hydrogène. La poudre nitrurée est réduite instantanément car il se forme un précipité brun dans le réactif de Nessler.

En résumé, nous avons montré que l'aluminium se nitrure dans l'ammoniac pur et sec à partir de 100°; que le nitrure formé est réductible par l'hydrogène à 265°; cette réduction étant précédée d'une dissolution d'hydrogène; que la réaction $2\text{AlN} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{Al} + 2\text{NH}_3$ est réversible entre 265° et 660°. Nous avons établi en outre la formation d'une solution d'hydrogène dans l'aluminium poreux au-dessus de 380° et d'une solution d'azote au-dessous de 265° et prouvé l'élimination totale de l'azote dissous ou combiné par l'hydrogène à 265° et expliqué pourquoi la zone pratique de laminage de l'aluminium est entre 300° et 350°. Nous avons déterminé les valeurs de la résistivité et du coefficient α de l'aluminium chimiquement pur entre 0° et 625° et montré l'influence des traces d'impuretés sur ces nombres. Enfin, notre méthode nous a permis de distinguer l'azote et l'hydrogène dissous de ces mêmes gaz combinés, par l'examen des courbes de saturation à température constante.

4° *Essais sur le magnésium*. — Le métal utilisé était du magnésium pur distillé dans l'argon (Chaudron et Héren-guel) et transformé en fils de 1 mm. de diamètre. L'établissement des courbes de résistance-étalon a été effectué dans l'azote pur au 1/10 000°, ce gaz ne réagissant pas sur le magnésium dans les conditions de nos expériences (I. Shukoff (27), E. Biesalsky et H. van Eck (38), C. Montemartini et L. Losana (39)). En effet, la courbe est réversible (fig. 18)

et nous a servi à déterminer les valeurs de la résistivité du magnésium pur et du coefficient α . Les valeurs de la résistivité sont inférieures à celles de la littérature (G. Nicolaï (33), E. F. Northrup (28) et P. W. Bridgmann (40)) à cause de la pureté de notre magnésium, car sa résistivité

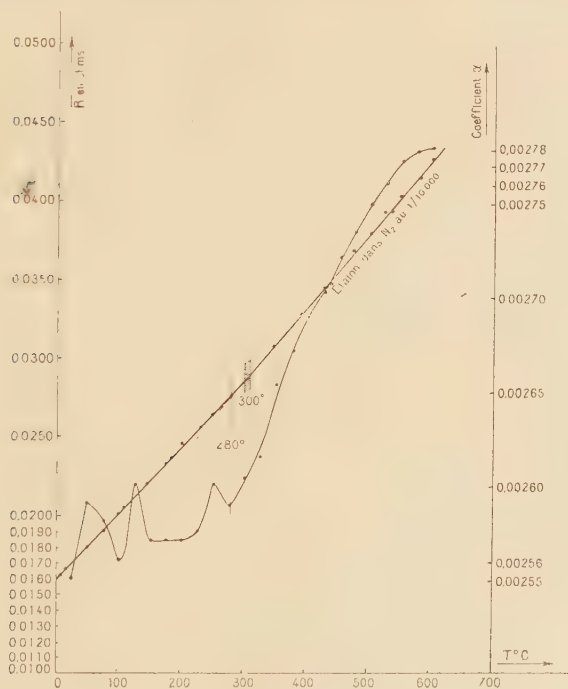


Fig. 18.

augmente avec les impuretés comme le zinc et le calcium en particulier qui donnent des solutions solides moins bonnes conductrices. On voit mieux la différence sur le coefficient α qui est inférieur de 25 o/o aux mesures les plus récentes (P. W. Bridgmann (40), J. Dewar et J. A. Fleming (34)). A 280°, augmentation de α correspondant à une brisure de la courbe d'étalonnage. Il s'agit très probablement d'une forme allotropique. Le tableau XI donne nos résultats :

TABLEAU XI

T ° C	Résistance du fil étalon (ohms)	$\alpha \times 10^4$	$\rho \times 10^6$ ohms
0	0,0160	—	4,89
25	0,0170	25,54	5,19
50	0,0180	25,96	5,50
75	0,0190	25,81	5,80
100	0,0201	25,56	6,14
125	0,0212	26,01	6,48
150	0,0222	25,77	6,78
175	0,0232	25,71	7,09
200	0,02425	25,77	7,41
225	0,0253	25,78	7,73
250	0,0264	26,01	8,07
275	0,0274	25,88	8,37
300	0,0285	26,04	8,71
325	0,0296	26,18	9,05
350	0,03085	26,53	9,43
375	0,03205	26,72	9,79
400	0,0332	26,89	10,15
425	0,0344	27,04	10,51
450	0,0356	27,22	10,88
475	0,0368	27,38	11,25
500	0,0380	27,48	11,61
525	0,0392	27,62	11,98
550	0,0404	27,74	12,35
575	0,04155	27,88	12,70
600	0,0427	27,81	13,05

D'après les travaux relatifs à l'action de l'ammoniac sur le magnésium, la nitruration débiterait seulement à 450° et serait rapide à 600° [Briegleb et H. Geuther (41), H. N. Warren (42), H. Hardtung (5)]. Un fil de magnésium est chauffé dans l'ammoniac pur et sec. On constate (fig. 19) l'augmentation de la résistance à partir de 200°. Les deux courbes de vitesse de saturation à 335° et à 510° sont différentes de celles obtenues jusqu'à présent (fig. 19). La vitesse croît avec le temps très rapidement. En effet, la chaleur de formation du nitrure de magnésium est une des plus élevées et sa nitruration se fait dans la masse comme pour le lithium. Les courbes de saturation sont un exemple de réaction autocatalytique. Le fil refroidi rapidement dans l'ammoniac

à partir de 510° est traité par un acide et le dosage d'ammoniac montre qu'il renfermait 4 o/o de nitrure Mg^3N^2 en poids.

En résumé, nous avons donné les valeurs de la résistivité et du coefficient α du magnésium pur à l'état solide et trouvé

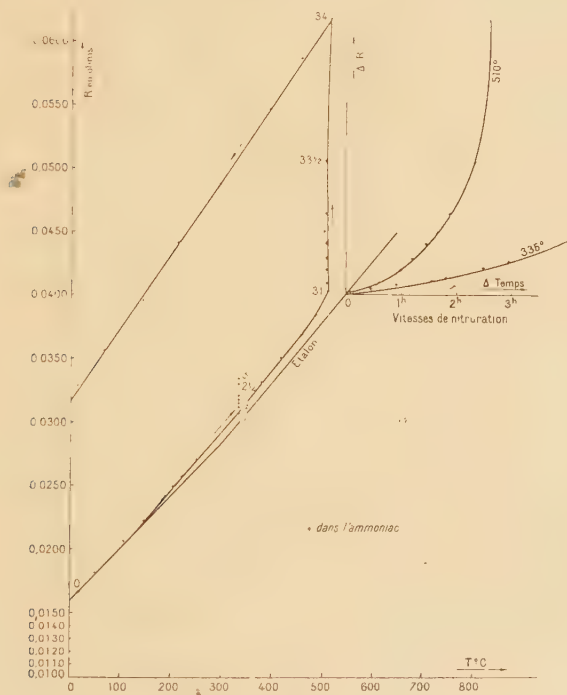


Fig. 19.

une transformation allotropique à 280° . Nous avons montré par comparaison de courbes de vitesse à 335° et à 510° que la nitruration du magnésium est une réaction autocatalytique qui commence à 200° .

5° *Essais sur le zinc*. — Le zinc ne se combine pas directement à l'azote [K. Iwase (43), L. Arons (44)] sauf par la méthode de pulvérisation dans l'azote liquide [F. Fischer et

F. Shrøeter (8)]. Par chauffage d'un fil de zinc pur de 0,46 mm. de diamètre et 203,5 mm. de long nous avons obtenu une courbe d'étalonnage exactement réversible (fig. 20) de laquelle nous avons déduit les valeurs de la résistivité et du coefficient α du zinc jusqu'à 400° reproduites dans le tableau XII :

TABLEAU XII

T ° C	Résistance du fil étalon (ohms)	$\rho \times 10^6$ ohms	$\alpha \times 10^4$
0	0,0673	5,49	—
25	0,0742	6,06	41,5
50	0,0806	6,58	39,7
75	0,0880	7,19	41,2
100	0,0939	7,67	39,7
125	0,1008	8,23	39,9
150	0,1067	8,71	{ 39,1
175	0,1136	9,28	{ 39,4
200	0,1205	9,84	39,6
225	0,1284	10,49	40,4
250	0,1333	10,88	{ 39,2
275	0,1387	11,33	{ 38,6
300	0,1481	12,10	40,1
325	0,1535	12,54	{ 39,4
350	0,1609	13,14	39,8
375	0,1678	13,70	39,8
400	0,1747	14,27	39,9

Ces valeurs en désaccord avec celles de L. de la Rive (45), A. Mathiessen et A. von Böse (46), se rapprochent de celles citées par C. Benedicks et R. Arpi (47), E. F. Northrup et V. A. Suydam (48), mais sont inférieures de 4 o/o à partir de 330°, à cause de la pureté du zinc que nous avons employé. Le coefficient α que nous avons déterminé très exactement possède trois zones d'abaissement caractéristiques situées respectivement à 150°-175°, 250°-275° et 325° (fig. 20). Le zinc que nous avons employé contient des traces de cadmium et les points *a* et *b* marquent les limites d'une solution solide

riche en zinc et c l'arrêt eutectique [M. H. Le Chatelier (50), C. Benedicks (51)]. D'ailleurs ces variations n'atteignent que 1,5 o/o et doivent disparaître avec le zinc pur.

L'action de l'ammoniac ne donne un nitrure qu'avec le zinc liquide (A. H. White et L. Kirschbaum (37), G. G. Henderson et Galletly (52), H. Hardtung (5). En effet nous avons chauffé plusieurs fils de zinc durant 48 heures à 100°, 200°, 250°, 300°, 350° et 400° sans déceler aucune variation de résistance et l'analyse ne permet pas de trouver une fixation d'azote. Le zinc se distingue ainsi de l'aluminium et du magnésium.

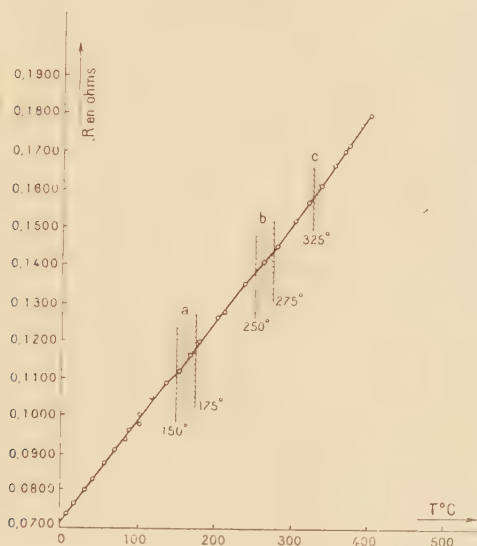


Fig. 20.

6° *Essais sur le fer.* — Le fil utilisé a 0,19 mm. de diamètre et possède la composition suivante : Fe, 99,97 ; C, 0,012 ; Si, 0,006 ; S, 0,004 — traces Mn et P. Toutes nos expériences sont faites au-dessous du point A² à 810°. L'éta-
lonnage du fer a été fait dans l'azote pur, car ce gaz ne réagit sur le fer qu'à partir de 860° [E. Jurisch (53), Lede-

bur (54), Charpy et Bonnerot (55), Sieverts (56), I. I. Shukoff (27), Steacie et Johnson (57)]; nous avons en effet obtenu des courbes de résistance parfaitement réversibles entre 0° et

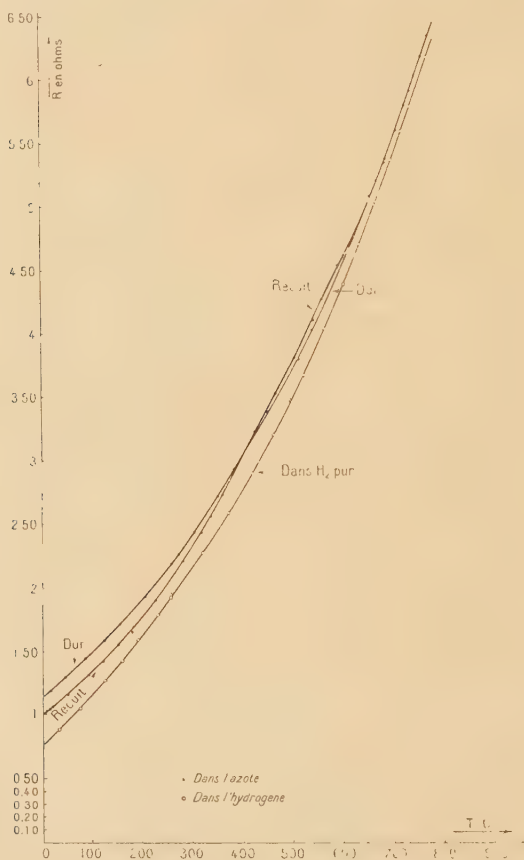


Fig. 21.

800° . Un fil chauffé à 790° - 795° pendant 40 heures possède une résistance invariable dans l'azote. D'autres étalonnages ont été effectués dans l'hydrogène et nous ont montré que le fer est légèrement plus conducteur dans ce gaz (fig. 21).

Nous avons également trouvé une petite différence de conductibilité entre le fer dur et le fer recuit de 425° à 700° ; où le métal recuit est plus résistant. La différence s'accuse au-dessous de 425° quand le métal recuit devient moins résistant (fig. 21). Nous avons pensé combler une lacune en réunissant dans le tableau XIII toutes les valeurs de la résistivité et du coefficient α du fer pur dur et recuit, et du fer dans l'hydrogène entre 0° et 800° .

TABLEAU XIII

T. ° C.	Résistance du fil étalon en ohms			$\rho \times 10^6$ ohms			$\alpha \times 10^4$		
	neuf	recuit	dans H ₂	neuf	recuit	dans H ₂	neuf	recuit	dans H ₂
0	1,14	1,02	0,77	9,8	8,8	6,64	—	—	—
25	1,21	1,09	0,86	10,4	9,4	7,42	24,4	27,3	48,2
50	1,31	1,17	0,95	11,3	10,1	8,2	30,5	29,5	48,2
75	1,40	1,25	1,05	12,08	10,8	9,06	30,9	30,3	50,2
100	1,48	1,34	1,16	12,7	11,5	10	29,5	30,7	51,2
125	1,58	1,44	1,27	13,6	12,4	10,9	30,9	32,7	51,8
150	1,68	1,54	1,38	14,5	13,3	11,9	31,86	34,1	53,2
175	1,78	1,66	1,50	15,4	14,3	12,9	32,5	35,7	54,2
200	1,90	1,78	1,62	16,4	15,3	13,9	33,56	36,9	55
225	2,02	1,91	1,75	17,4	16,4	15,1	34,3	38,4	56,9
250	2,14	2,04	1,89	18,5	17,6	16,3	35,4	40	58,4
275	2,27	2,18	2,03	19,6	18,8	17,5	36,2	41,3	59,7
300	2,41	2,32	2,16	20,8	20	18,6	37,3	42,4	60,2
325	2,55	2,47	2,31	22	21,3	19,9	38,2	43,7	61,6
350	2,70	2,64	2,45	23,3	22,8	21,1	39,2	45,5	62,4
375	2,86	2,83	2,61	24,7	24,4	22,5	40,4	47,3	63,8
400	3,02	3,01	2,77	26,1	25,9	23,9	41,4	48,6	65,1
425	3,20	3,20	2,94	27,6	27,6	25,3	42,6	50,3	66,2
450	3,35	3,38	3,10	28,9	29,1	26,7	43,2	51,3	67,2
475	3,52	3,58	3,29	30,4	30,9	28,4	44,1	52,9	69,1
500	3,70	3,78	3,49	31,9	32,6	30,1	44,9	54,1	70,8
525	3,89	3,98	3,68	33,5	34,3	31,7	45,9	55,1	72
550	4,09	4,18	3,90	35,2	36	33,7	45,9	56,2	74,2
575	4,30	4,40	4,12	37,1	37,9	35,5	48,3	57,5	75,7
600	4,53	4,60	4,35	39,1	39,7	37,5	49,6	58,5	77,5
625	4,76	4,80	4,60	41,05	41,4	39,7	50,8	59,3	79,7
650	5	5,04	4,87	43,1	43,5	42	52,1	60,7	82
675	5,28	5,29	5,14	45,5	45,6	44,3	53,8	62	84,1
700	5,52	5,52	5,38	47,6	47,6	46,4	54,9	63	85,6
725	5,80	5,80	5,68	50	50	49	56,4	64,5	88,05
750	6,10	6,10	5,98	52,6	52,6	51,6	58	66,4	90,3
775	6,41	6,41	6,30	55,3	55,3	54,3	59,7	68,2	92,65

375° et nous avons mesuré la vitesse de réaction à 490° (fig. 22), la saturation n'est atteinte qu'au bout de 100 heures environ. Le fil nitruré est refroidi rapidement dans l'ammoniac ce qui donne une courbe parallèle à celle d'étalonnage.

Sur ce fil nous avons fait agir l'hydrogène pur et sec. L'examen de la figure 22 montre une dissolution préalable d'hydrogène avant la réduction du nitrure qui commence à 225°. On revient sur la courbe étalon à partir de 620° et retrouve à froid la résistance primitive. Cependant, si on chauffe le fil poreux ainsi obtenu dans l'hydrogène, on constate qu'au temps 33 h. 1/4 à 720° la résistance s'abaisse de 40 0/0 de sa valeur. Cet état plus conducteur ne se maintient pas par refroidissement et le fil revient à sa résistance primitive à la « température critique » de 720° au temps 54 h. 1/4. A ce moment, nous avons réactivé le fil dans l'azote jusqu'à 760°, température à laquelle nous avons de nouveau introduit l'hydrogène. Le même phénomène se reproduit et en 60 minutes la résistance s'abaisse de 60 0/0. Un nouveau refroidissement rapide maintient cet état plus conducteur jusqu'à 500° et on revient rapidement à la résistance primitive à froid (fig. 22).

Nous avons recommencé ces expériences sur un autre fil de fer poreux préparé dans les mêmes conditions. On constate à 720° le même abaissement de la résistance, de 58 0/0 en 15 heures. Mais cette fois une trempe rapide maintient à 0° cet état conducteur et la résistance du fil est inférieure de 65 0/0 à la valeur étalon. A ce moment on réchauffe à nouveau le fil dans l'azote et constate qu'à 530° on revient brusquement sur la courbe étalon (fig. 23); on continue de chauffer et envoie l'hydrogène à partir de 700°. Cette fois, le recuit dans l'azote a été plus efficace et on voit la résistance diminuer de 92,6 0/0 de sa valeur, mais cet état est instable au-dessous de 550°. Il s'agit bien d'une *dissolution d'hydrogène* dans le fer, comme le montre la courbe de

saturation construite à 770° et analogue aux courbes obtenues avec l'aluminium poreux vis-à-vis de l'azote et l'hydrogène.

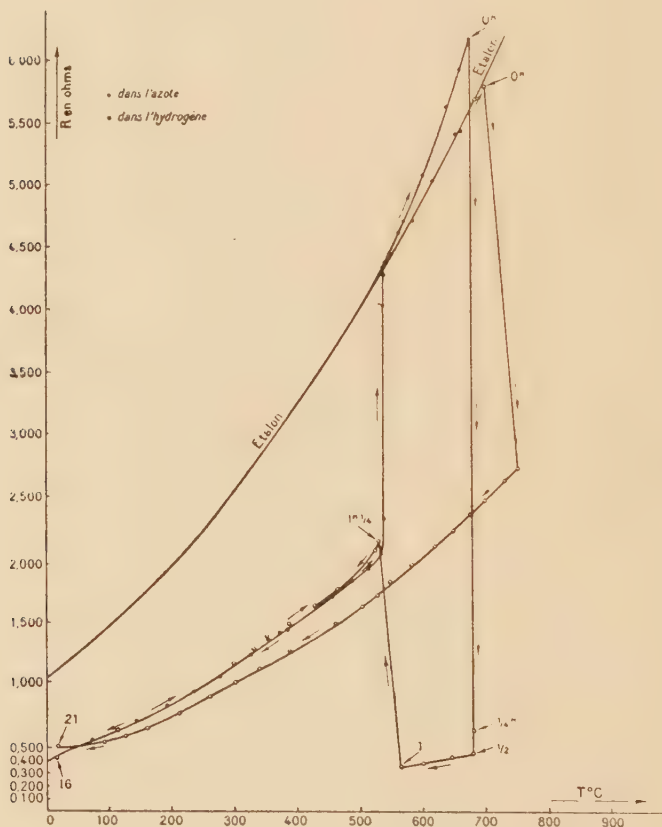


Fig. 23.

La conclusion de ces essais est que le traitement préalable du fer poreux par l'azote produit une activation du métal vis-à-vis de l'hydrogène dont la solution solide importante se trouve stabilisée jusqu'à 550°. Le traitement que nous avons

fait subir au fer poreux est assez semblable à celui de formation des catalyseurs de synthèse de l'ammoniac, et il se peut que le fer doive ses propriétés catalytiques à cette réversibi-

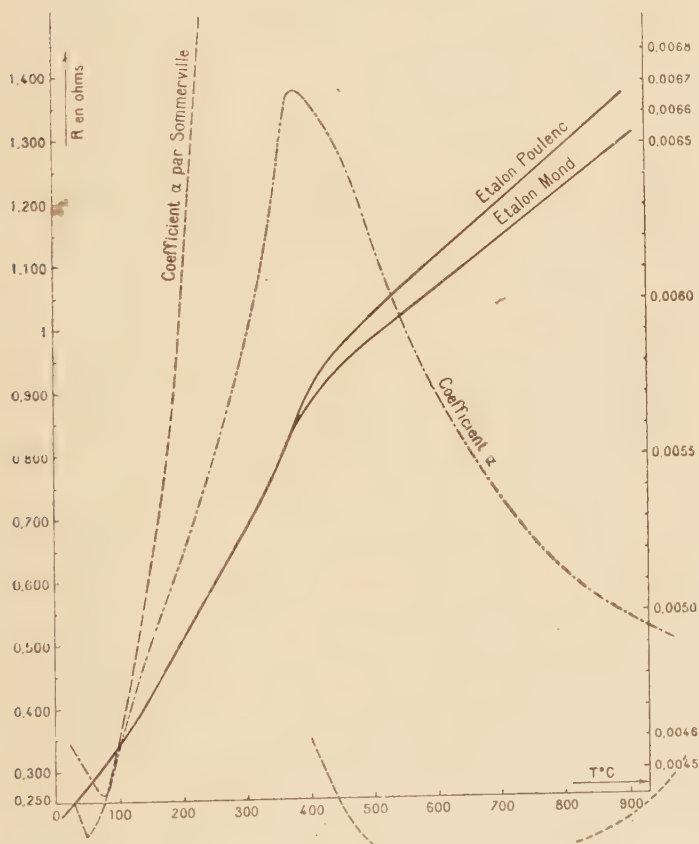


Fig. 24.

lité parfaite du déplacement réciproque de l'azote et de l'hydrogène.

En résumé, nous avons donné toutes les valeurs de la

résistivité et du coefficient α du fer pur, soit dur, recuit et en atmosphère d'hydrogène de 0° à 800° et montré que ce métal est plus conducteur dans l'hydrogène. Nous avons montré que la nitruration du fer par l'ammoniac commence à 375° et mesuré sa vitesse à 400°. La réduction du fer nitruré qui se produit à 225° est précédée d'une dissolution d'hydrogène. Enfin, nous avons étudié les propriétés du fer poreux vis-à-vis de l'azote et de l'hydrogène et avons été menés à une explication possible des propriétés catalytiques du fer dans la synthèse de l'ammoniac.

7° *Essais sur le nickel*. — Les fils de nickel utilisés ont été de deux sortes : fils d'analyse, Ni, 97,7 o/o et CO, 2,3 o/o et fils de nickel Mond dont les impuretés titrent : C, 0,035 ; Si, 0,19 ; Fe, 0,28 ; Cu, 0,04 ; Mg, 0,09. Total : 0,635 o/o. Les étalonnages des fils de nickel ont été faits dans l'azote pur, ce gaz étant sans action d'après les résultats du chapitre précédent. Les valeurs de la résistivité et du coefficient α données dans la littérature sont très incomplètes [Hunter, Sebast et Jones (60), Asworth (61), Bornemann et Rauschenblatt (62), Broniewski (63), L. Holborn (36), G. Niccolai (33)]. Nous avons déterminé exactement ces valeurs entre 0° et 900° en prenant les moyennes sur quatre fils Mond étalonnés (fig. 24) et de dimensions suivantes : longueurs, 202,5 ; 201 ; 200,5 ; 201,5 mm. et diamètres respectifs, 0,285 ; 0,285 ; 0,49 et 0,49 mm. dont nous avons corrigé les résistances de celles des électrodes comme dans les mesures précédentes. Les courbes étalons sont différentes de celles données par A. Sommerville (35), en particulier, pour le coefficient α . Les valeurs que nous avons trouvées figurent au tableau XIV.

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié l'action de l'ammoniac sur le nickel divisé et avons situé le début de la réaction à 325°, avec le nickel pyrophorique et 400° avec la poudre ordinaire. En chauffant dans l'ammoniac un fil de 0 mm. 3 de diamètre et 20 cm. de longueur, la variation de

résistance quitte la courbe étalon à partir de 435°. Cette température est le début de nitruration du nickel compact. Nous avons mesuré la vitesse de la réaction à 540° (fig. 25), température des plus favorables. La réaction s'arrête après formation d'une couche superficielle de nitrure. Le refroidissement

TABLEAU XIV

T ° C	Résistance du fil étalon (ohms)	$\rho \times 10^6$ ohms	$\alpha \times 10^4$
0	0,0856	7,53	—
25	0,0932	8,41	46,8
50	0,1051	9,26	45,9
75	0,1150	10,09	45,3
100	0,1249	11,04	46,6
125	0,1368	12	47,5
150	0,1507	13,2	50,4
175	0,1646	14,3	51,6
200	0,1785	15,5	53,1
225	0,1944	16,8	54,9
250	0,2120	17,9	55,2
275	0,228	19,5	57,9
300	0,248	21	59,7
325	0,268	22,8	62,5
350	0,288	24,7	65,2
375	0,310	26,6	67,6
400	0,328	27,5	66,4
425	0,342	28,6	65,9
450	0,351	29,7	65,5
475	0,359	30,6	64,3
500	0,365	31,1	64,1
525	0,373	31,7	62,6
550	0,380	32,3	59,9
575	0,388	33	58,9
600	0,396	33,7	58
625	0,403	34,3	56,9
650	0,411	35	56,2
675	0,419	35,7	55,5
700	0,426	36,3	54,6
725	0,434	37	54
750	0,442	37,6	53,3
775	0,450	38,3	52,8
800	0,458	39	52,3
825	0,466	39,7	51,8
850	0,474	40,4	51,4
875	0,482	41,1	51
900	0,490	41,8	50,6

rapide du fil nitruré donne une courbe parallèle à celle d'étalonnage. Après saturation à 530° , un fil de 0 g. 125 contient seulement 4 cm^3 d'azote par gramme de nickel. Nous avons réchauffé dans l'azote un fil nitruré dans le but de connaître la température de dissociation commençante, et

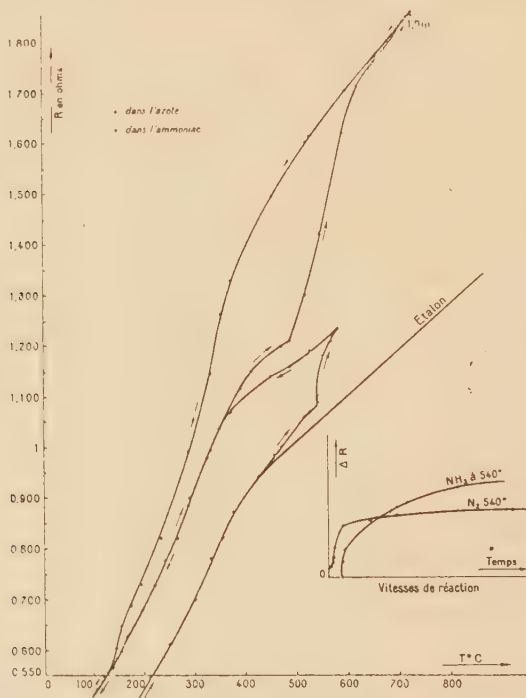


Fig. 25.

nous avons constaté une augmentation rapide de la résistance à partir de 470° . Il se fait une dissolution d'azote dans le nitrure, phénomène bien caractérisé par sa courbe de vitesse à 540° (fig. 25). Par refroidissement, l'azote se dégage et on retrouve les propriétés du fil de nickel avec le point de Curie à 360° ; la solution d'azote dans le nitrure n'est donc stable qu'au-dessus de 540° .

Un fil nitruré par l'ammoniac, a été réchauffé dans l'hydrogène au cours d'un autre essai. La résistance diminue rapidement à partir de 280° par réduction du nitrure, et après 23 heures de recuit à 350° on est revenu à la résistance

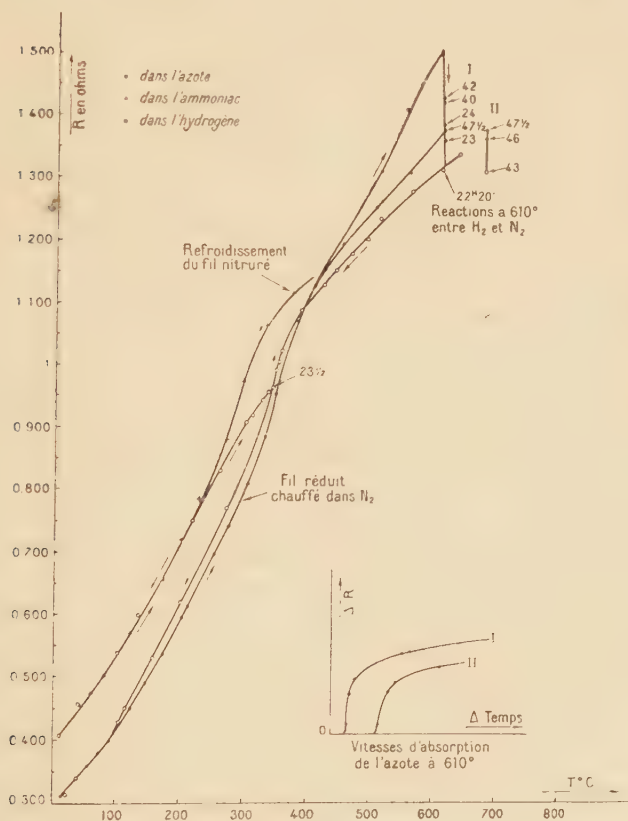


Fig. 26.

étalon et on a formé un fil superficiellement poreux (fig. 26).

Le fil de nickel poreux possède deux courbes de résistance dans l'azote et l'hydrogène, différentes au-dessus du point de Curie, le fil étant plus résistant dans l'azote de 1,6

à 610° . On se maintient à cette température et envoie de l'hydrogène; immédiatement, la résistance du fil diminue jusqu'à la valeur étalon 1 ohm 310 (fig. 26). On envoie de l'azote à nouveau, ce qui fait croître la résistance, mais celle-ci n'est pas encore revenue après 20 heures à la valeur qu'elle avait précédemment dans ce gaz. On fait passer à nouveau l'hydrogène et revient instantanément à 1 ohm 310. Dans la figure 26 nous avons représenté les courbes de dissolution successives de l'azote dans le nickel poreux à 610° ; on voit que la réaction diminue quand le nombre de saturations augmente. Enfin, par les remplacements successifs de l'azote par l'hydrogène et inversement, on constate que la résistance du fil tend vers une valeur fixe qui est celle obtenue en atmosphère d'hydrogène à la température considérée. L'examen microscopique du fil après ce traitement révèle des fentes longitudinales nombreuses et des pores innombrables parsemés d'écailles métalliques. Cela montre que le nickel poreux possède une propriété analogue à celle du fer, mais est beaucoup moins actif vis-à-vis de l'azote et de l'hydrogène. C'est un moins bon catalyseur dans la synthèse de l'ammoniac.

En résumé, nous avons mesuré les valeurs de la résistivité et du coefficient α de 0° à 900° et montré que le nickel pur compact se niture à partir de 435° . La réduction du nitrure s'effectue à 250° , ce qui prouve la réversibilité de la réaction $3\text{Ni} + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ni}_3\text{N}_2 + 3\text{H}_2$ entre 250° et 650° et explique pourquoi la nitruration du nickel solide par l'ammoniac s'arrête à un état d'équilibre et non au nitrure Ni_3N_2 ainsi que nous l'avons montré, comme G. T. Beilby et G. G. Henderson (22), dans un chapitre précédent. Nous avons montré aussi que le nitrure formé dissout l'azote au-dessus de 475° , et que le nickel poreux possède à un degré moins grand les mêmes propriétés que le fer vis-à-vis de l'azote et de l'hydrogène, ce qui explique sa moins bonne activité catalytique dans la réaction de synthèse de l'ammoniac.

8° *Essais sur le tungstène.* — Le tungstène pur utilisé dans ces expériences est en fils de 0 mm. 69 de diamètre. Les étalonnages précis ont été faits dans l'hydrogène, ce gaz étant sans action sur le tungstène au-dessous de 1100° - 1200° [Sieverts et Bergner (60), E. Martin (51), I. Lang-

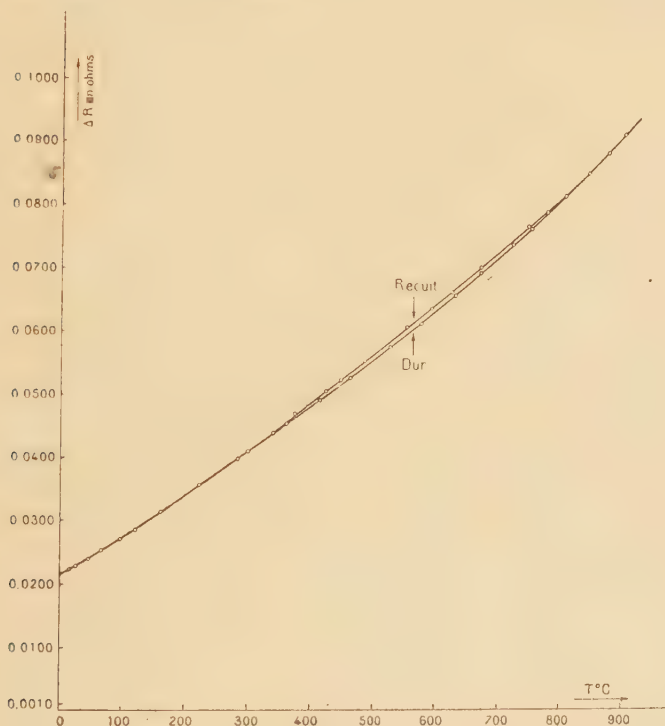


Fig. 27.

muir (62)]. En effet, les courbes obtenues (fig. 27) sont parfaitement réversibles. Contrairement aux résultats de M. von Pirani (63), nous avons trouvé une légère différence de conductibilité du fil de tungstène dur et recuit entre 350° et 775° . Nous avons donné les valeurs de la résistivité et du coefficient α dans le tableau XV.

TABLEAU XV

T ° C	Résistance du fil étalon (homs)		$\rho \times 10^6$ ohms		$\alpha \times 10^4$	
	neuf	recuit	dur	recuit	neuf	recuit
0	0,0168	—	5,27	—	—	—
25	0,0182	—	5,71	—	33,35	—
50	0,0194	—	6,09	—	31,08	—
75	0,0207	—	6,50	—	31,08	—
100	0,0224	—	7,03	—	33,35	—
125	0,0238	—	7,47	—	33,35	—
150	0,0254	—	7,98	—	34,24	—
175	0,0271	—	8,51	—	35,09	—
200	0,0285	—	8,95	—	34,87	—
225	0,03005	—	9,44	—	35,12	—
250	0,03185	—	10	—	35,85	—
275	0,03375	—	10,6	—	36,52	—
300	0,03535	—	11,1	—	36,64	—
325	0,03705	—	11,6	—	36,74	—
350	0,03865	0,03895	12,1	12,2	36,82	37,36
375	0,04035	0,04085	12,7	12,8	37,40	37,99
400	0,04205	0,04275	13,2	13,4	37,43	38,37
425	0,04365	0,04415	13,7	13,9	37,46	38,35
450	0,04555	0,04625	14,3	14,5	37,90	38,74
475	0,04725	0,04795	14,8	15,1	37,90	39,10
500	0,0491	0,0499	15,4	15,7	38,28	39,42
525	0,0511	0,0519	16	16,3	37,74	39,70
550	0,0527	0,0538	16,5	16,9	38,59	39,97
575	0,0546	0,0556	17,1	17,5	38,89	40,21
600	0,0568	0,0575	17,8	18,1	39,48	40,43
625	0,0589	0,0595	18,5	18,7	40,02	40,63
650	0,0608	0,0618	19,1	19,4	40,23	41,11
675	0,0629	0,0639	19,8	20,1	40,71	41,55
700	0,0651	0,0661	20,4	20,8	40,88	41,96
725	0,0670	0,0680	21	21,4	41,04	42,08
750	0,0692	0,0700	21,7	22	44,44	42,20
775	0,0716	0,0723	22,5	22,7	42,06	42,54
800	0,0737	0,0742	23,1	23,3	42,16	42,64
825	0,0759	0,0762	23,8	23,9	42,50	42,73
850	0,0785	—	24,6	—	43,03	—
875	0,0809	—	25,4	—	43,53	—
900	0,0838	—	26,3	—	44,22	—

Dans la littérature, on ne trouve que d'anciennes mesures de la résistivité avec des valeurs plus grandes (A. G. Worthing (64), C. Zwikker (65)). Nos valeurs pour le coefficient α sont très voisines de celles de I. Langmuir (62) et varient avec les échantillons de tungstène.

L'action de l'ammoniac sur le tungstène est discutée (G. G. Henderson et J. C. Galletly (52), R. Porscke et A. Rathjen (66)). Un fil de tungstène chauffé dans l'ammoniac présente une augmentation nette de la résistance à

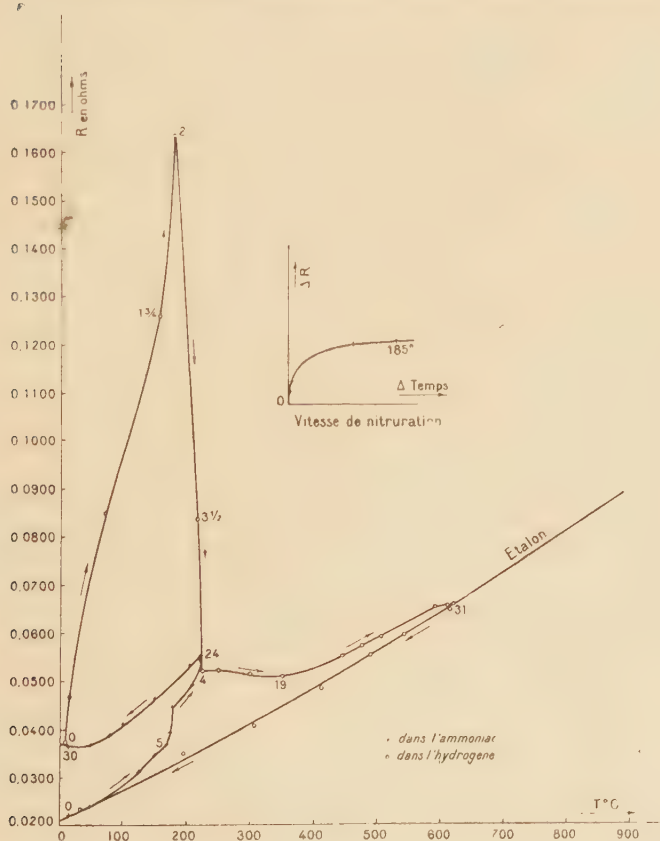


Fig. 28.

partir de 125° et il s'agit bien d'une fixation chimique de l'azote ainsi que l'indique la courbe de saturation à 185° (fig. 28). Le refroidissement rapide du fil dans l'ammoniac donne une résistance à froid supérieure de 60 o/o à la valeur

primitive et le fil n'a fixé que 0,2 o/o d'azote en poids. Le nitrure se forme donc à basse température et il se réduit par l'hydrogène à 200° avec une dissolution préalable importante de ce gaz. Ceci explique pourquoi dans des recherches antérieures, différents savants niaient la nitruration du tungstène par l'ammoniac, parce qu'ils travaillaient à trop haute température. Il faut un recuit et après 31 heures à 600° le fil est revenu à sa résistance primitive. Le fil poreux obtenu ne retient l'azote qu'au-dessus de 250° et l'hydrogène est sans action sur lui.

En résumé, nous avons donné les valeurs de la résistivité et du coefficient α du tungstène pur entre 0° et 900° pour le métal recuit et le métal dur. Nous avons montré que le tungstène se nitrurait dans l'ammoniac à partir de 125°-150° et que le nitrure formé se réduit à 200° avec une importante dissolution préalable d'hydrogène.

BIBLIOGRAPHIE

1. L. MAQUENNE et J. FÉRÉE. — *Bull. Soc. Chim.* [3] (1892), 368.
2. O. PRÉLINGER. — *Monatsch.*, **15** (1894), 391.
3. HABER et VAN OORDT. — *Z. anorg. chem.*, **44** (1905), 371.
4. M. A. GUNTZ. — *C. R. Ac. Sc.*, **132** (1901), 913 et **136** (1903), 1071.
5. H. HARDTUNG. — *Beitrage zur Metallnitride-Hannover*, **13** (1912).
6. G. FOWLER. — *Ann. Chim. Phys.* [5], **8** (1876), 24.
7. FRIEDEL et GUÉRIN. — *J. Chem. Soc. London*, **79** (1901), 285.
8. F. FISHER et F. SCHRÖTER. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **43** (1910), 1465.
9. ANDREWS. — *Tr. and St. Inst.*, **210** (1912).
10. VALENSI. — *Thèse Paris* (1929), n° 2045.
11. G. RIBAN. — *Bull. Soc. chim.* [3], **23** (1900), 222.
12. DAFERT et MIKLÁUŽ. — *Monatsch.*, **34** (1913), 1685.
13. HUME et ROTHERY. — *J. Inst. of Metals*, **1** (1926).
14. O. RUFF. — *Z. physik. Chem.*, **100** (1922), 419.
15. H. DESLANDRES. — *C. R. Ac. Sc.*, **121** (1895), 886.

16. W. R. GROVE. — *Phil. Mag.* [3], **19** (1841), 98.
17. G. TAMMANN. — *Z. anorg. chem.*, **124** (1922), 25.
18. F. VORSTER. — *Ueber der Einwirkung des Ammoniaks*, Göttingen, 1861.
19. H. N. WARREN. — *Chem. News.*, **55** (1887), 155.
20. P. HERRMANN. — *Beitrage zur Kenntniss der Nitride*, Berlin, 1907.
21. A. SMITS. — *Rec. Trav. chim. P. B.*, **15** (1896), 135.
22. G. T. BEILBY et G. G. HENDERSON. — *J. Chem. Soc. London*, **79** (1901), 1251.
23. A. C. VOURNASOS. — *C. R. Ac. Sc.*, **168** (1919), 889.
24. G. S. BOHART. — *J. phys. Chemistry*, **19** (1915), 535.
25. S. A. VOZNESENSKII. — *J. Russ. phys. chem. Soc. Lén.*, **61** (1929), 1323.
26. RINCK. — *Ann. de Chimie* [10], **18** (1932), 529.
27. I. I. SHUKOFF. — *J. Russ. phys. chem. Lénigrad*, **42** (1910), 42.
28. E. F. NORTHRUP. — *J. Franklin Inst.*, **177** (1914), 1.
29. GRAHAM. — *Phil. Mag.* [4], **32** (1866), 503.
30. F. FICHTER et OESTERHELD. — *Z. Electrochemie*, **21** (1915), 50.
31. J. WOLF. — *Z. anorg. chem.*, **83** (1913), 159.
32. F. FICHTER et SPENGEL. — *Z. anorg. chem.*, **82** (1913), 192.
33. G. NICCOLAI. — *Atti. Accad. Lincei* [5], **36** (1907), 757.
34. J. DEWAR et J. A. FLEMING. — *Phil. Mag.* [5], **36** (1893), 271.
35. A. SOMMERVILLE. — *Phys. Rev.* [1], **33** (1911), 77.
36. L. HOLBORN. — *Ann Physik.* [4], **59** (1919), 14.
37. A. H. WHITE et L. KIRSCHBRAUN. — *J. Am. Chem. Soc.*, **28** (1906), 1343.
38. E. BIESALSKY et H. VAN ECK. — *Z. anorg. chem.*, **156** (1926), 226.
39. C. MONTEMARTINI et L. LOSANA. — *Giorn. Chim. Ind. App.*, **6** (1924), 233.
40. P. W. BRIDGMANN. — *Proc. Amer. Acad.*, **56** (1921), 61.
41. BRIEGLEB et H. GEUTHER. — *Liebig's Ann.*, **123** (1862), 236.
42. H. N. WARREN. — *Chem. News.*, **58** (1888), 297.
43. K. IWASE. — *Science Report. Tohoku Univ.*, **15** (1926), 531.
44. L. ARONS. — *Naturw. Rund.*, **14** (1899), 453.
45. L. DE LA RIVE. — *C. R. Ac. Sc.*, **57** (1863), 698.
46. A. MATHIESSEN et A. VON BÖSE. — *Proc. Roy. Soc. London*, **11** (1862), 516.
47. C. BENEDICKS et ARPI. — *Z. anorg. chem.*, **88** (1914), 237.

48. E. F. NORTHRUP et V. A. SUYDAM. — *J. Franklin Inst.*, **175** (1913), 153.
 49. JÄGER et DIESSELHORST. — *Abh. Phys. Tech. Reichsanst.*, **3** (1900), 269.
 50. M. H. LE CHATELIER. — *C. R. Ac. Sc.*, **108** (1890), 454.
 51. C. BENEDICKS. — *Mét.* **7** (1910), 531.
 52. G. G. HENDERSON et J. C. GALLETLY. — *J. Soc. Chem. Ind.*, **27** (1908), 387.
 53. E. JURISCH. — *Thèse*, Leipzig (1912).
 54. LEDEBUR. — *Der Eisenhüttenkunde*, Leipzig, **1** (1923), 447.
 55. CHARPY et BONNEROT. — *C. R. Ac. Sc.*, **158** (1914), 996.
 56. SIEVERTS. — *Z. Elektrochemie*, **16** (1910), 707.
 57. STEACIE et JOHNSON. — *Proc. Roy. Soc. London A.* **117** (1928), 679.
 58. A. B. BERTHOLLET. — *Ann. Chim. Phys.* [1], **67** (1808), 218.
 59. C. DESPRETZ. — *Ann. Chim. Phys.* [2], **42** (1829), 122.
 60. SIEVERTS et BERGNER. — *Ber. d. Chem. Gesells.*, **43** (1910), 1442.
 61. E. MARTIN. — *Stahl Eisen.*, **49** (1929), 1681.
 62. I. LANGMUIR. — *J. Am. Chem. Soc.*, **41** (1919), 167.
 63. M. VON PIRANI. — *Physik. Zeit.*, **13** (1912), 753.
 64. A. G. WORTHUNG. — *Phys. Rev.* [2], **28** (1926), 190.
 65. C. ZWIKKER. — *Proc. Acad. Amsterdam*, **28** (1925), 498.
 66. R. PÖRSCKE et A. RATHJEN. — *German. Pat. D. R. P.*, **235** (1907), 216.
-

CONCLUSIONS

Dans la première partie de notre travail nous avons établi que l'oxydation directe du platine par l'oxygène sous pression produisait simultanément le *bioxyde* et le *protoxyde de platine anhydres*. Nous avons isolé ces deux oxydes à l'état pur et étudié leurs propriétés physiques et chimiques, en particulier leur stabilité à la chaleur. Nous avons étudié les *propriétés catalytiques* d'hydrogénation en chimie organique des deux oxydes du platine et de différents noirs de platine oxydés et nous avons mis au point une méthode simple de préparation de catalyseurs d'hydrogénation deux à trois fois plus actifs que ceux utilisés jusqu'à présent dans les laboratoires.

Dans la deuxième partie, nous avons montré que le *lithium* se nitrure dans l'azote par une réaction autocatalytique et nous avons étudié l'action de l'ammoniac sur le nickel divisé et produit le *nitrure de nickel* à valences normales par une réaction de double décomposition. L'application d'une nouvelle méthode basée sur la conductibilité électrique nous a permis de mesurer avec précision la résistivité et son coefficient α en fonction de la température pour l'*aluminium*, le *fer*, le *nickel*, le *zinc*, le *tungstène* et le *magnésium* pour lequel nous avons décelé une transformation allotropique à 280° . Nous avons pu également déterminer les températures exactes de nitruration de ces métaux à l'état solide par l'ammoniac et montrer que cette nitruration est une réaction réversible. Cette méthode nous a permis d'établir une distinction nette entre la dissolution d'un gaz dans un métal et sa fixation chimique, par la comparaison des courbes de variation de la résistance en fonction du temps ; enfin nos résultats nous ont conduit à quelques conclusions relatives à l'explication de l'activité catalytique du fer et du nickel dans la réaction de synthèse de l'ammoniac.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
Recherches expérimentales sur l'oxydation directe du platine et la nitruration de quelques métaux (Cu — Al — Mg — Zn — Fe — Ni — Tu)	I
 <i>PREMIÈRE PARTIE. — Etude de l'oxydation directe du platine et propriétés des oxydes purs</i>	
	3
Introduction	3
Oxydation du platine compact	6
Oxydation du platine divisé	8
1 ^o Description de l'appareillage.	9
2 ^o Préparation des platines employés	9
3 ^o Méthodes analytiques	10
4 ^o Oxydation de la mousse de platine	11
5 ^o Oxydation du noir de platine	12
6 ^o Isolement et propriétés du bioxyde.	14
7 ^o Isolement du protoxyde	16
8 ^o Stabilité des oxydes à la chaleur	18
9 ^o Hydrogénation catalytique à partir des oxydes	19
 <i>DEUXIÈME PARTIE. — Etude de la nitruration des métaux purs Cu — Al — Mg — Zn — Fe — Ni — Tu — par une méthode basée sur la conductibilité électrique</i>	
	25
Application de la méthode statique à la nitruration du nickel et du lithium	26
Nitruration du nickel par différentes méthodes	29
Description de la méthode par conductibilité	33
Essais sur le cuivre	36
Essais sur l'aluminium	37
Essais sur le magnésium	42
Essais sur le zinc	45
Essais sur le fer	47
Essais sur le nickel	54
Essais sur le tungstène.	59
 CONCLUSIONS	 65

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Hydrogénation des aldéhydes et des cétones.

VU ET APPROUVÉ :

Nancy, le 18 Février 1935.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
R. CORNUBERT.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Nancy, le 19 février 1935.

Le Recteur de l'Académie,
Président du Conseil de l'Université.
L. BRUNTZ.



